

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE DARSTELLUNG
VON ALKALI-BLEI (IV) -MOLYBDATEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
J-Raghavendra Rao
aus Kakinada

D 188

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE DARSTELLUNG

VON ALKALI-BLEI (IV) -MOLYBDATEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

J-Raghavendra Rao

aus Kakinada

D 188



1. Gutachter Prof. Dr. K.F. Jahr
2. Gutachter Prof. Dr. J. Jander

Tag der mündlichen Prüfung:

7.6.1968

Tag der Promotion:

15. JULI 1968

I.	Einleitung	1
II.	Problemstellung	2
III.	Experimenteller Teil	4
1.	Über die Ausgangsverbindungen	4
2.	Reaktionsprodukte von Ammoniumheptamolybdat mit Hexachloroplumbat	6
A.	Darstellung der Ausgangslösung	6
B.	Fällung der Blei(IV)-Molybdateverbindungen mit verschiedenen Kationen	8
a.	Kalium-Blei(IV)-Molybdate	9
b.	Rubidium-Blei(IV)-Molybdate	13
c.	Cäsium-Blei(IV)-Molybdate	14
d.	Ammonium-Blei(IV)-Molybdate	16
C.	Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kalium-Blei(IV)-Molybdate von der Konzentration der Reaktionspartner	18
a.	Einfluss der Konzentration des Fällungsmittels (Kaliumnitrat)	18
b.	Abhängigkeit der Zusammensetzung von der zugesetzten Menge Ammoniumhexachloroplumbat	19
D.	Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Alkali-Blei(IV)-Molybdat-Addukte von der Acidifikation der Ausgangslösung	21
E.	Abhängigkeit der Zusammensetzung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate von der Reaktionstemperatur	26

a. Kalium-Blei(IV)-Molybdat	26
b. Ammonium-Blei(IV)-Molybdat	28
c. Rubidium-Blei(IV)-Molybdat	29
d. Cäsium-Blei(IV)-Molybdat	30
3. Reaktionsprodukte von angesäuerter Kaliummonomolybdatlösung mit Kalium- hexachloroplumbat	33
4. Röntgenographische Untersuchungen	36
5. Differentialthermoanalyse	38
6. Untersuchungen mit der Thermowaage	40
IV. Besprechung der Ergebnisse	42
V. Zusammenfassung	47
VI. Anhang	49
1. Analytischer Teil	49
A. Molybdänbestimmung	49
B. Ammoniumbestimmung	51
C. Bleibestimmung	51
a. Blei(IV)-Bestimmung	52
b. Gesamtleibestimmung	53
D. Alkalibestimmung	54
E. Bestimmung von Trocken- und Glühverlust	56
VII. Literaturverzeichnis	57

I. EINLEITUNG

=====

Blei ist das schwerste Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. Innerhalb dieser Gruppe nimmt die Beständigkeit der Oxidationsstufe +2 vom Kohlenstoff zum Blei hin zu, die der Stufe +4 ab. Der basische Charakter im positiv zwei- und vierwertigen Zustand nimmt von den leichten zu den schweren Homologen hin zu, ist aber in der höheren Wertigkeitsstufe schwächer ausgeprägt. Demzufolge sind die anorganischen Blei(II)-Verbindungen meist stabiler als die Blei(IV)-Verbindungen und gehören zu den am gründlichsten untersuchten Bleiverbindungen überhaupt. Die Blei(IV)-Verbindungen kann man in die Organoblei(IV)-Verbindungen und in die anorganischen Blei(IV)-Verbindungen einteilen. Nur die letzteren sollen im Rahmen dieser Arbeit Gegenstand näherer Betrachtungen sein.

Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind neben dem Bleidioxid PbO_2 , das Blei(IV)-acetat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$,^{1,2)} das Blei(IV)-sulfat,³⁾ die Blei(IV)-halogenide PbCl_4 ,^{4,5,6)} und PbF_4 ,^{7,8)} die Alkali-Blei(IV)-perjodate MePbJO_6 ⁹⁾ und die Acidoplumbate(IV) $\text{Me}_2[\text{PbX}_6]$, als deren wichtigste Vertreter wiederum genannt seien die Hexachloroplumbate(IV) $\text{Me}_2[\text{PbCl}_6]$,^{5,10,11,12,13)} Hexafluoroplumbate(IV) $\text{Me}_2[\text{PbF}_6]$,^{7,14,15,16)} Trisulfatoplumbate(IV) $\text{Me}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_3]$,³⁾ die Hexajodatoplumbate(IV) $\text{Me}_2[\text{Pb}(\text{JO}_3)_6]$,^{17,18)} sowie die Hexahydroxoplumbate(IV)

$\text{Me}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{19)}$. Neben diesen meist gut kristallisierenden Verbindungen konnten in letzter Zeit auch bisher nur im amorphen Zustand bekannte Alkali-Blei(IV)-phosphate und -arsenate dargestellt werden, die nach bisherigen Untersuchungen als Kondensationspolymere der hypothetischen Blei(IV)-säure $\text{Pb}(\text{OH})_4$ mit Phosphaten bzw. Arsenaten aufgefasst werden können.²⁰⁾ In diesem Zusammenhang ausgeführte Versuche zeigten, dass Hexachloroplumbate(IV) unter geeigneten Versuchsbedingungen auch mit Molybdat- bzw. Wolframatlösungen unter Bildung gelber, amorpher Fällungen reagieren, deren Zusammensetzung deutlich von den Versuchsbedingungen abhängt.

Die Existenz der Tetrahalogenide PbBr_4 ,²¹⁾ PbJ_4 und der sich von ihnen ableitenden Hexahalogenoplumbate(IV),^{6,22)} $\text{Me}_2[\text{PbBr}_6]$ und $\text{Me}_2[\text{PbJ}_6]$ wurde durch nähere Untersuchungen von H. Clees²³⁾ widerlegt.

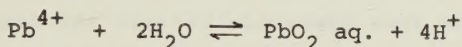
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Reaktionsprodukte von Blei(IV)-Verbindungen mit Molybdaten im wässrigen System.

II. PROBLEMSTELLUNG

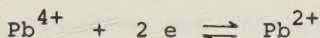
=====

Die Aufgabe umfasst zwei Hauptpunkte. Erstens die phänomenologische Untersuchung des Systems Blei(IV)-Molybdat und der Versuchsbedingungen, unter denen Blei(IV)-Molybdatverbindungen erhalten werden, und zweitens die Identifizierung der gewonnenen Produkte.

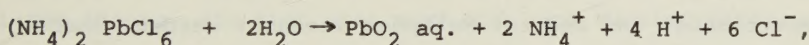
Bereits der erste Teil der Untersuchungen wird durch einige störende Faktoren erheblich erschwert. Freie Blei(IV)-ionen sind in grösserer Konzentration nicht beständig. Einmal unterliegen sie dem Hydrolysegleichgewicht, das formal durch die Beziehung



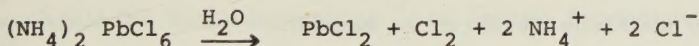
wiedergegeben werden kann, zum anderen dem Redoxgleichgewicht



So reagiert z.B. Ammoniumhexachloroplumbat(IV) in verdünnter wässriger Lösung unter vollständiger Hydrolyse gemäss



in konzentrierter wässriger Lösung dagegen nach der Beziehung



unter Reduktion des Pb^{4+} zu Pb^{2+} .

Beiden Reaktionen wird Rechnung zu tragen sein, da in der vorliegenden Arbeit Hexachloroplumbate(IV) als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Blei(IV)-Molybdate benutzt werden. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Alkali-Blei(IV)-phosphaten und -arsenaten²⁰⁾ tritt im System Blei(IV)-Molybdat als erschwerender Faktor noch die P_H -abhängige Polykondensation der Molybdationen selbst hinzu, die bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war.^{24,25)}

Die phänomenologischen Untersuchungen werden demzufolge darauf gerichtet sein, den Existenzbereich der Blei(IV)-Molybdate und die günstigen Versuchsbedingungen für ihre Reindar-

stellung zu finden, wobei sowohl die hydrolytische als auch die reduktive Zersetzung des Blei(IV)-ions ausgeschlossen werden muss. Ausserdem wird zu klären sein, wieweit die Polykondensation der Molybdate unter den verschiedenen Versuchsbedingungen die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte verändert.

Soweit es die Beschaffenheit der Produkte gestattet (ihre Löslichkeit, Beständigkeit, ihr amorpher oder kristalliner Zustand), soll mit Hilfe optischer, röntgenographischer, thermogravimetrischer und anderer Methoden versucht werden, über die analytisch ermittelte Formelzusammensetzung hinaus Aussagen über ihre mögliche Struktur zu machen.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

=====

1. Über die Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung der Blei(IV)-Molybdatverbindungen bieten sich zunächst verschiedene Ausgangslösungen an. Wässrige Molybdatlösungen erhält man z.B. durch Auflösen von käuflichem Ammoniumheptamolybdat oder Natriummolybdat in Wasser oder von Molybdäntrioxid in wässriger Kaliumhydroxidlösung. Blei(IV)-Lösungen sind weniger beständig. Entweder löst man Blei(IV)-acetat in Eisessig auf, oder Hexachloroplumbate in wenig Wasser.

Die wässrigen Hexachloroplumbatlösungen erleiden jedoch sehr rasch Zersetzung unter Chlorentwicklung und Bildung von PbCl_2 .

Vorversuche zeigten, dass Kaliummolybdatlösungen (hergestellt durch Behandlung von 1 Mol MoO_3 und 2 Molen KOH) bzw. Natriummolybdatlösungen, mit der Blei(IV)-Lösungen zwar unter Bildung braungelber Niederschläge reagieren, jedoch scheidet sich gleichzeitig durch Hydrolyse gebildetes PbO_2 aq. in schwarz-braunen Flocken ab. Versetzt man Ammoniumheptamolybdatlösung mit in Eisessig gelöstem Blei(IV)-acetat, resultiert eine gelbliche Lösung, die sich aber nach und nach dunkler färbt unter allmählicher Abscheidung dunkelbrauner und weisser Fällungen wechselnder Zusammensetzung. Die besten Ergebnisse erzielt man durch Umsetzung der Heptamolybdatlösung mit Hexachloroplumbaten, und zwar dann, wenn das Hexachloroplumbat der Heptamolybdatlösung in fester Form, also nicht als unbeständige wässrige Lösung, zugesetzt wird. In diesem Fall erhält man gelbe Lösungen, die sich erst nach 15 bis 20 Minuten dunkler färben und unter Abscheidung bräunlicher Produkte wechselnder Zusammensetzung zersetzen. Die relativ grosse Beständigkeit des Gemisches der wässrigen Ammoniumheptamolybdatlösung mit dem Ammoniumhexachloroplumbat lässt darauf schliessen, dass eine Reaktion des Plumbates mit Molybdat stattgefunden hat, denn die gleiche Menge Hexachloroplumbat, eingetragen in die vergleichbare Menge reinen Wassers, wird augenblicklich unter Abscheidung von PbO_2 aq. hydrolytisch gespalten. Andererseits ist die

Stabilität des Reaktionsgemisches zu gering, um mit dieser Lösung z.B. optische Messungen ausführen zu können, die Anhaltspunkte über die gebildeten Blei(IV)-Molybdatverbindungen geben könnten.

Aus diesem Grund erschien es zweckmässig zu versuchen, die vermutete Blei(IV)-Molybdatverbindung aus der Lösung als schwerlösliches Salz abzuscheiden. Die Ergebnisse dieser Fällungsversuche werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2. Reaktionsprodukte von Ammoniumheptamolybdat mit Hexachloroplumbat

A. Darstellung der Ausgangslösung

Als Stammlösung wurde für alle Versuche, sofern nichts anderes vermerkt, eine Molybdatlösung verwendet, die im Liter 66,7 g Ammoniumheptamolybdat (p.a., $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Molgew. 1235,86) gelöst enthielt und 0,378 m an Mo war. Diese Lösung wird im folgenden kurz als Heptamolybdatlösung bezeichnet. An Hexachloroplumbaten wurden nach der Vorschrift von H. Clees²³⁾ das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ und das Kaliumsalz $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ hergestellt. Die Verbindungen zersetzen sich nach einiger Zeit unter Chlorabspaltung und wurden deshalb für die einzelnen Versuchsreihen immer frisch hergestellt. Dazu verreibt:

man in der Reibschale 40 g PbCl_2 mit wenig konz. HCl , überführt den Brei in einen 2 l-Kolben und versetzt ihn mit soviel konz. HCl , dass deren Gesamtmenge 600 ml beträgt. Unter öfterem Umschwenken wird bei Raumtemperatur so lange Chlorgas eingeleitet, bis das PbCl_2 vollständig gelöst ist. Die tiefgelbe Lösung der gebildeten Hexachlorobleisäure kühlt man auf 0° ab und setzt eine ebenfalls gekühlte Lösung von 12 g NH_4Cl in 120 ml H_2O hinzu. Das entstehende $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ setzt sich in Form gelber Kriställchen rasch ab. Zur Vervollständigung der Fällung lässt man den Kolben über Nacht im Eisschrank stehen und saugt danach die Kristalle über einer Glasfilternutsche (G 1) ab. Die Kristalle werden durch Waschen mit kaltem Äthanol von der anhaftenden Mutterlauge befreit, die Äthanolreste mit kaltem Äther gewaschen. Die ätherfeuchten Kristalle trocknen rasch an der Luft und können dann, gut verschlossen, im Eisschrank aufbewahrt werden. Ältere Präparate sind zur Darstellung der Blei(IV)-Molybdate nicht geeignet, da sie mit dem durch Zersetzung gebildeten PbCl_2 verunreinigt sind, welches mit Molybdatlösungen unter Bildung des schwerlöslichen PbMoO_4 reagiert und die Analysenergebnisse der zu untersuchenden Blei(IV)-Molybdate verfälscht. Durch Zugabe von festem $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ zur Heptamolybdatlösung erhält man die gelbe Ausgangslösung, die das gebildete Blei(IV)-Molybdat-Addukt enthält. Dazu werden 90 ml der beschriebenen Heptamolybdatlösung in einem 250 ml fassenden Becherglas mit einem Gramm frisch hergestelltem $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ versetzt. Die Zugabe des $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ erfolgt

am besten so, dass die Gesamtmenge des Salzes auf einmal eingetragen wird. Nach spätestens 30 Sekunden haben sich die Hexachloroplumbatkristalle klar und vollständig gelöst. (Eine Trübung der gelben Lösung durch weisse Abscheidungen erfolgt nur dann, wenn das zugegebene Hexachloroplumbat nicht mehr frisch und durch bereits gebildetes PbCl_2 verunreinigt war.) Die nach diesem Verfahren bei Raumtemperatur ($18 - 23^\circ$) gewonnene Ausgangslösung ist 15 bis 20 Minuten beständig. Erst nach dieser Zeit vertieft sich die gelbe Farbe nach braunorange, die Lösung beginnt deutlich nach Chlor zu riechen, und allmählich scheiden sich bräunliche Flocken unterschiedlicher Zusammensetzung ab. Im weiteren Verlauf setzen sich auch weisse Zersetzungsprodukte ab, die überwiegend aus PbCl_2 und PbMoO_4 bestehen. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche, die gebildeten Blei(IV)-Molybdatverbindungen als schwerlösliches Salz abzuscheiden, werden deshalb so ausgeführt, dass die Fällung der Produkte nicht mehr Zeit als 5 Minuten beansprucht. So wird vermieden, dass die Fällungen durch Zersetzungsprodukte der Ausgangslösung verunreinigt sind.

B. Fällung der Blei(IV)-Molybdatverbindungen mit verschiedenen Kationen

Versetzt man die gelbe Ausgangslösung, die die gebildete Blei(IV)-Molybdatverbindung in gelöster Form enthält, mit Alkalinitraten, so scheiden sich in manchen Fällen gelbe Fällungsprodukte ab, die neben dem Alkalimetall, Molybdat und Wasser das gesamte Blei in der Oxidationsstufe +4 enthalten. Fällungsversuche wurden mit den Nitraten der Kationen NH_4^+ , Li^+ , Na^+ ,

K^+ , Rb^+ und Cs^+ ausgeführt. Während die Zugabe von $LiNO_3$ und $NaNO_3$ zur Ausgangslösung keine Fällungsprodukte liefert, erhält man die eingangs erwähnten Niederschläge nach Zugabe von KNO_3 , $RbNO_3$, $CsNO_3$ oder NH_4NO_3 .

a. Kalium-Blei(IV)-Molybdate

Um sicher zu sein, dass die durch Zugabe von Kaliumnitrat zur Ausgangslösung erhaltenen Fällungsprodukte nicht durch Mitfällungen eventuell gebildeter Kaliummolybdate verunreinigt sind, wurde in einigen Blindversuchen die zur Umsetzung mit Hexachloroplumbat bestimmte Heptamolybdatlösung mit unterschiedlichen Mengen KNO_3 versetzt, bis zur Auflösung gerührt und 30 Minuten beobachtet.

Der folgenden Tabelle ist zu entnehmen, dass erst nach Zugabe von 7 g KNO_3 zur Heptamolybdatlösung nach ca. 20 Minuten die Abscheidung eines Produktes nicht näher untersuchter Zusammensetzung erfolgt.

Nach allen bisher erwähnten Vorversuchen steht fest, dass die Umsetzung von festem Ammoniumhexachloroplumbat mit Ammoniumheptamolybdatlösung nach Zugabe von Kaliumnitrat zur Abscheidung eines Kalium-Blei(IV)-Molybdat-Adduktes führt, das unter geeigneten Versuchsbedingungen frei von Zersetzungsprodukten des $(NH_4)_2[PbCl_6]$ und von schwerlöslichen Kaliummolybdaten ist.

Tabelle 1

90 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m)		
Zugegebene Menge KNO_3 in Gramm	Beobach- tungszeit in Minuten	Beschaffen- heit der Lösung
1,5	30	klar
3,0	30	klar
4,5	30	klar
6,0	30	klar
7,0	Nach 20 Minuten erste Trübung	

Die Analyse zeigt, dass die Verbindung jedoch auch noch Ammonium enthält, und dass die analytisch bestimmten Komponenten

$\text{Pb} : \text{Mo} : \text{K} : \text{NH}_4$ im

Verhältnis

1 : 3 : 1 : 0,5 vorliegen.

Da einerseits aus der Ausgangslösung (Ammoniumheptamolybdat + Ammoniumhexachloroplumbat) trotz ihres Ammoniumgehaltes kein Ammonium-Blei(IV)-Molybdat ausfällt, andererseits aber nach Zugabe von KNO_3 die schwerlösliche Kalium-Blei(IV)-Molybdatverbindung ausfällt, ist zunächst zu klären, ob das analytisch

ermittelte Ammonium Bestandteil der Verbindung ist oder nur in unterschiedlicher Menge mitgefällt wird (durch die Verwendung der Ausgangsverbindungen $(\text{NH}_4)_6 [\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2 [\text{PbCl}_6]$ enthält die Ausgangslösung ja von vornherein Ammoniumionen). Dazu wurde die Kalium-Blei(IV)-Molybdatverbindung mehrmals unter gleichen Versuchsbedingungen hergestellt und analysiert.

Zur Darstellung versetzt man

90 ml Heptamolybdatlösung mit 1 g $(\text{NH}_4)_2 [\text{PbCl}_6]$ und rührt kräftig um. Die gelbe Lösung muss klar und das Hexachloroplumbat vollständig gelöst sein. Nach 1 Minute setzt man 15 ml 2 m KNO_3 -Lösung zu und rührt den gebildeten Niederschlag in der Mutterlösung weitere 2 Minuten gut durch. Danach zentrifugiert man die Fällung ab und presst das amorphe Produkt auf einer Tonplatte trocken. Der Rückstand wird vorsichtig von der Tonplatte abgehoben und mit ca. 10 ml Methanol behandelt. Nach erneutem Zentrifugieren wird die Probe zweimal mit ca. 10 ml Äther aufgewirbelt, abzentrifugiert und an der Luft getrocknet.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst und zeigen, dass eine gute Reproduzierbarkeit erzielt wird. (Die Analysenverfahren werden im analytischen Teil der Arbeit beschrieben).

Tabelle 2

Reproduzierbarkeit der analytischen Zusammensetzung der Produkte, die unter gleichen Versuchsbedingungen hergestellt werden.

(90 ml (0,378 m) Heptamolybdatlösung + 1,0 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ + 15 ml 2 m KNO_3 -Lösung						
Nr.	analytisch ermittelte Zusammensetzung				Verhältnis	
	%Pb(IV)	%Mo	%K	%NH ₄	Trockenverlust	Mo : Pb : K : NH ₄
1	27,0	37,6	5,1	1,18	4,7	3,00 : 1 : 1,00 : 0,50
2	26,5	36,5	4,9	1,15	4,8	2,99 : 1 : 0,97 : 0,52
3	27,0	37,5	5,1	1,20	4,8	3,02 : 1 : 0,99 : 0,51
4	26,8	37,3	5,0	1,20	4,9	3,02 : 1 : 1,00 : 0,51

Als Mittelwert ergeben sich in % für

Pb(IV)	Mo	K	NH ₄	Trockenverlust (105°)
26,80	37,20	5,00	1,18	4,8

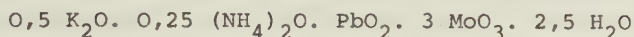
Nach Umrechnung in die Oxide erhält man in %

PbO ₂	MoO ₃	K ₂ O	(NH ₄) ₂ O	Trockenverlust
30,95	55,72	6,02	1,70	4,8

Die Summe der Einzelwerte ergibt für die Verbindung 99,2%.

Thermogravimetrische Versuche und Bestimmungen des Glühverlustes (vergl. Seite 56) zeigen, dass die Differenz von 99,2% auf 100%, also 0,8%, auf die Tatsache zurückzuführen sind, dass bei der gewählten Trockenzeit von 15 Minuten die Produkte noch nicht vollständig wasserfrei waren. Die analytisch ermittelte

Zusammensetzung der ammoniumhaltigen Kalium-Blei(IV)-Molybdate ergibt, in Form der Oxide formuliert, die Bruttoformel



b. Rubidium-Blei(IV)-Molybdate

Genau wie bei der Kaliumverbindung ist bei Herstellung der Rubidiumverbindung zu beachten, dass die Zugabe grösserer Mengen von Rubidiumnitrat zu der Heptamolybdatlösung zur Fällung nicht näher untersuchter Rubidiummolybdate führen kann, was vermieden werden muss.

Der Tabelle 3 ist zu entnehmen, dass bereits nach Zugabe von 1,8 g RbNO_3 (gelöst in 18 ml H_2O) nach 25 Minuten eine Trübung der Heptamolybdatlösung erfolgt.

Tabelle 3

90 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m)		
Zugegebene Menge KNO_3 in Gramm	Beobachtungszeit in Minuten	Beschaffenheit der Lösung
0,5	30	klar
1,0	30	klar
1,5	30	klar
1,8	nach 25 Minuten beginnende Trübung	

Die Darstellung der Rubidiumverbindung erfolgt nach der beim Kaliumsalz gegebenen Vorschrift, jedoch erfolgt die Fällung des Rubidiums Salzes durch Zugabe von 15 ml 0,68 m RbNO_3 -Lösung.

Die Analyse ergibt eine Zusammensetzung von

24% Pb(IV) , 33,5% Mo , 9,6 % Rb , 1,24% NH_4 und 8,45% Trockenverlust (15 Minuten bei 105°) bzw.

27,71% PbO_2 , 50,26% MoO_3 , 10,50% Rb_2O , 1,79% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und 8,45% Trockenverlust.

Die Zusammensetzung der ammoniumhaltigen Rubidiumverbindung ergibt für die Verhältnisse von

Pb	:	Mo	:	Rb	:	NH_4	die Werte
1	:	3,02	:	0,97	:	0,60	

In Form der Oxide geschrieben erhält man

0,49 Rb_2O . 0,3 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 3 MoO_3 . 4 H_2O .

c. Cäsium-Blei(IV)-Molybdate

Wie die Tabelle 4 zeigt, muss die Fällung der Cäsium-Blei(IV)-Molybdatverbindung mit noch geringeren Mengen von Cäsiumnitrat erfolgen als im Falle der Kalium- oder Rubidiums Salze, da die reine Heptamolybdatlösung sich bereits nach Zugabe von 1,2 g CsNO_3 (gelöst in 12 ml H_2O) nach 25 Minuten zu trüben beginnt.

Tabelle 4

90 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m)		
Zugegebene Menge in Gramm	Beobachtungszeit in Minuten	Beschaffenheit der Lösung
0,5	30	klar
1,0	30	klar
1,2	Nach 25 Minuten beginnende Trübung	

Die Darstellung der Cäsiumverbindung erfolgt nach der beim Kaliumsalz gegebenen Vorschrift. Die Fällung des Produktes erfolgt durch Zugabe von 10 ml 0,51 m CsNO_3 -Lösung, um die Mitfällung von Cäsiummolybdaten zu vermeiden.

Die Analyse ergibt eine Zusammensetzung von

23,46% Pb, 33,40% Mo, 11,6% Cs, 1,22% NH_4 und 8,42% Trockenverlust (15 Minuten bei 105°) bzw.

27,08% PbO_2 , 50,11% MoO_3 , 12,30% Cs_2O , 1,76% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und 8,42% Trockenverlust.

Die Zusammensetzung der ammoniumhaltigen Cäsiumverbindung ergibt die Verhältnisse

Pb : Mo : Cs : NH_4 von
1 : 3,08 : 0,77 : 0,60.

In Form der Oxide geschrieben erhält man die Zusammensetzung

0,39 Cs_2O . 0,30 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 3,07 MoO_3 . 4,15 H_2O .

d. Ammonium-Blei(IV)-Molybdate

Die bisher beschriebenen Alkali-Blei(IV)-Molybdate wurden durch Zusatz der entsprechenden Alkalinitrate zur Ausgangslösung (Ammoniumheptamolybdat + Ammoniumhexachloroplumbat) gefällt.

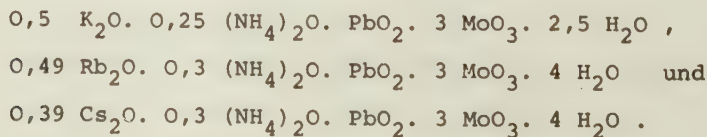
Alle Produkte enthalten Ammonium, obwohl aus der ammoniumhaltigen Ausgangslösung ohne Alkalinitratzusatz kein Fällungsprodukt zu erhalten ist. Um zu prüfen, ob überhaupt eine reine Ammoniumverbindung zugänglich ist, wurde die Ausgangslösung über ihren ohnehin vorhandenen Ammoniumgehalt hinaus mit Ammoniumnitrat versetzt. Erst nach Zugabe grösserer Ammoniumnitratmengen, und zwar 4 g NH_4NO_3 , erhält man ein Fällungsprodukt der Zusammensetzung



Dieser Befund lässt vermuten, dass bei der Darstellung der Alkaliverbindungen das entsprechende Ammoniumsalz mitgefällt wird bzw. dass ein Doppelsalz vorliegt. Das reine Ammoniumsalz mit dem geforderten Verhältnis $\text{Mo:Pb} = 3:1$ ist nicht zugänglich.

Zusammengefasst erhält man folgendes Ergebnis:

Durch Zugabe von KNO_3 , RbNO_3 oder CsNO_3 zu einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ in $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhält man Fällungsprodukte der Zusammensetzung



Diese Verbindungen, vorläufig als Alkali-Blei(IV)-Molybdate bezeichnet, weisen unabhängig von der Art des Alkalimetalls ein Verhältnis Molybdän : Blei(IV) von 3:1 auf. Der Trockenverlust, zurückzuführen auf Wassergehalt und teilweise auf Alkohol- und Ätherreste, unterliegt deutlichen Schwankungen die in erster Linie präparativ bedingt sind (vgl. S.11 u.56).

Das Verhältnis $M^I : Pb^{IV}$ ($M^I = K, Rb$ und Cs) nimmt vom Kalium- zum Cäsiumsalz hin etwas ab. Eine mögliche Erklärung dafür ist der Umstand, dass die Fällung der Verbindungen mit unterschiedlichen Maximalmengen an Alkalinitrat erfolgen musste (Tabellen 1, 3 und 4), um eine Mitfällung schwerlöslicher, nicht weiter untersuchter Alkalimolybdate zu vermeiden. Die nachstehende Tabelle 5 veranschaulicht die Fällungsbedingungen dadurch deutlicher, dass der maximal zulässige Alkalinitratzusatz in Molen angegeben wird. Während das Kalium-Blei(IV)-Molybdat noch durch Zusatz von 0,03 Molen KNO_3 rein abgeschieden wird, erfolgt die Fällung des Cäsium-Blei(IV)-Molybdates nur noch mit 0,005 Molen $CsNO_3$. Grössere Mengen von $CsNO_3$ würden bereits schwerlösliche Cäsiummolybdate mitfällen.

Tabelle 5

Alkali-Blei(IV)-Molybdat	90 ml (NH_4) ₆ [Mo_7O_{24}] ₄ H_2O -Lösung Mole	1 g (NH_4) ₂ [$PbCl_6$] Mole	zugesetzte Menge Alkalinitrat Mole
K-Salz	0,005	0,002	0,03
Rb-Salz	0,005	0,002	0,01
Cs-Salz	0,005	0,002	0,005

Die Zusammensetzung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate, also der hergestellten Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen, ist gut reproduzierbar.

Es erscheint zweckmässig, als nächstes die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Verbindungen von den Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner zu untersuchen. Diese Frage wird eingehender am Kalium-Blei(IV)-Molybdat untersucht, da diese Verbindung in grösserer Ausbeute als die Rubidium- oder Cäsiumverbindung anfällt.

C. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kalium-Blei(IV)-Molybdate von der Konzentration der Reaktionspartner

a. Einfluss der Konzentration des Fällungsmittels
(Kaliumnitrat)

90 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m) wurden, wie beschrieben, mit 1 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ versetzt. Durch Zugabe unterschiedlicher Mengen von KNO_3 wurden mehrere Kalium-Blei(IV)-Molybdatproben gefällt und analysiert.

Die Mittelwerte der Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 6

Abhängigkeit des Kaliumgehaltes der Kalium-Blei(IV)-Molybdate von der zur Fällung zugesetzten Menge KNO_3 (90 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m) + 1 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$)

Zugesetzte Menge KNO_3 in Molen	Verhältnis Pb : Mo : K : NH_4	Verhältnis Pb : (K+ NH_4)
0,015	1 : 2,96 : 0,84 : 0,66	1 : 1,50
0,020	1 : 3,00 : 0,94 : 0,57	1 : 1,50
0,030	1 : 3,00 : 1,00 : 0,50	1 : 1,50

Mit abnehmender Menge des zugesetzten Fällungsmittels KNO_3 nimmt das Verhältnis von K:Pb etwas ab, der Ammoniumgehalt dagegen zu. Bemerkenswert ist jedoch, dass das Verhältnis $(\text{K} + \text{NH}_4) : \text{Pb}$ praktisch konstant bleibt und 1,5 : 1 beträgt. In Form der Oxide geschrieben haben also die Produkte die Zusammensetzung



b. Abhängigkeit der Zusammensetzung von der zugesetzten Menge an $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$

90 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m) wurden unter den üblichen Versuchsbedingungen mit unterschiedlichen Mengen $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ versetzt, und die gebildeten Blei(IV)-Molybdat-Addukte durch Zugabe von jeweils 3,0 g KNO_3 als Kaliumsalzegefällt. Das Verhältnis Mo:Pb in Abhängigkeit von der zugesetzten $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ -Menge ist aus der Tabelle 7 zu ersehen.

Tabelle 7

$(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ in Gramm	ml Heptamolyb- datlösung	KNO_3 Zusatz in Gramm	Verhältnis Mo : Pb : K : NH_4
0,75	90	3,0	2,93 : 1 : 1,02 : 0,50
1,00	90	3,0	3,00 : 1 : 1,00 : 0,50
1,12	90	3,0	3,02 : 1 : 1,01 : 0,51
1,50	90	3,0	3,07 : 1 : 1,00 : 0,52
2,25	90	3,0	3,28 : 1 nicht be- stimmt

Die Ergebnisse zeigen, dass das Verhältnis Mo:Pb nach Zugabe von 0,75 bis 1,5 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ $(3,00 \pm 0,07):1$ beträgt (das entspricht einer Abweichung vom Verhältnis 3:1 um 2,3%), dass jedoch eine weitere Erhöhung des Hexachloroplumbatzusatzes einen deutlichen Anstieg verursacht. Zur Erklärung dieses Befundes können folgende Reaktionen herangezogen werden. Einerseits unterliegt das Hexachloroplumbat in wässriger Lösung der Hydrolyse, die man durch die folgende Gleichung

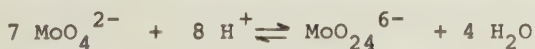
$$(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6] + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_4^+ + 6 \text{Cl}^- + \text{Pb}(\text{OH})_4 + 4 \text{H}^+$$

wiedergeben kann. Danach entsteht die (bisher noch nicht in Substanz gefasste) Bleisäure $\text{Pb}(\text{OH})_4$ neben Wasserstoffionen. Wässrige Molybdatlösungen unterliegen aber p_H -abhängigen Kondensationsgleichgewichten. Säuert man eine Monomolybdatlösung an, so bilden sich, je nach zugesetzter Säuremenge, Polymolybdatationen unterschiedlichen Kondensationsgrades. Versetzt man nun bei der Herstellung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate die

Heptamolybdatlösung mit zunehmenden Mengen an Hexachloroplumbat, so nimmt auch der P_H -Wert der so erhaltenen Ausgangslösung immer mehr ab. Diese von der zugesetzten Hexachloroplumbatmenge abhängige P_H -Erniedrigung bewirkt also gleichzeitig eine Verschiebung der Polykondensationsgleichgewichte in der Heptamolybdatlösung, so dass jetzt höherkondensierte Polymolybdate für die Reaktion mit dem zugesetzten Blei(IV) zur Verfügung stehen und Alkali-Blei(IV)-Molybdate mit einem grösseren Mo:Pb-Verhältnis gebildet werden könnten. Zur Klärung dieser Frage erschien es zweckmässig,

D. die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Alkali-Blei(IV)-Molybdat-Addukte von der Acidifikation der Ausgangslösung

zu untersuchen. Unter der Acidifikation einer Molybdatlösung versteht man das Verhältnis der Äquivalente Wasserstoffionen pro Äquivalente Monomolybdate, H^+ / MoO_4^{2-} . Nach dieser Definition besitzt die benutzte Heptamolybdatlösung die Acidifikation von $8/7 = 1,143$, denn die Bildung des Heptamolybdates aus Monomolybdate wird durch die Gleichung



wiedergegeben.

Experimentell wurde so vorgegangen, dass 90 ml der zur Darstellung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate benutzten Heptamolybdatlösung vor Zugabe des Hexachloroplumbates ($1 \text{ g } (NH_4)_2[PbCl_6]$)

mit definierten Mengen HNO_3 angesäuert wurde. Die mit KNO_3 gefällten Produkte wurden auf ihr Verhältnis Mo:Pb untersucht. Auch hier wurde in Vorversuchen ermittelt, wie stark man eine KNO_3 -haltige Heptamolybdatlösung mit HNO_3 ansäuern kann, ohne die Bildung schwerlöslicher Kaliumpolymolybdate zu bewirken, die das Analysenergebnis der später hergestellten Kalium-Blei(IV)-Molybdate verfälschen würden. Dazu wurden 80 ml der Heptamolybdatlösung (0,378 m) mit 2 g KNO_3 versetzt und mit unterschiedlichen Mengen 1 n HNO_3 angesäuert. Die folgende Tabelle 8 zeigt, dass selbst nach Zugabe von 12 ml 1 n HNO_3 erst nach 24 Minuten eine Trübung der Lösung einsetzt.

Tabelle 8

80 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m), 2 g KNO_3

zugesetzte ml HNO_3 (1 n)	Beobachtungs- zeit in Minuten	Beschaffenheit der Lösung
1 bis 8	50	klar
9	50	beginnende Trübung
10	40	beginnende Trübung
11	30	beginnende Trübung
12	24	beginnende Trübung

Zur Darstellung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate werden 80 ml Heptamolybdatlösung mit unterschiedlichen Mengen 1 n HNO_3 versetzt. Jeder Probe wird soviel H_2O zugesetzt, dass das Endvolumen der angesäuerten Heptamolybdatlösung 90 ml beträgt. In die Heptamolybdatlösungen verschiedener Acidifikation trägt

man 1 g $(\text{NH}_4)_2 [\text{PbCl}_6]$ (fest) ein und fällt aus den klaren Lösungen durch Zugabe von 2 g KNO_3 (fest) die Alkali-Blei(IV)-Molybdate aus. Das analytisch ermittelte Verhältnis Mo:Pb ist aus der Tabelle 9 zu ersehen.

Tabelle 9

Abhängigkeit des Verhältnisses Mo:Pb der Kalium-Blei(IV)-Molybdate von der Acidifikation der Heptamolybdatlösung
80 ml Heptamolybdatlösung (0,378) versetzt mit 1 n HNO_3 ,
1 g $(\text{NH}_4)_2 [\text{PbCl}_6]$ und 2 g KNO_3

Zugesetzte Menge 1 n HNO_3 in ml	Acidifikation der Heptamolyb- datlösung	Verhältnis Mo : Pb
0	1,143	3,00 : 1
1	1,176	3,03 : 1
2	1,209	3,06 : 1
3	1,242	3,12 : 1
4	1,276	3,30 : 1
5	1,308	3,70 : 1
6	1,342	4,75 : 1
7	1,374	6,00 : 1
8	1,408	6,80 : 1
9	1,441	9,10 : 1
10	1,473	12,30 : 1

Die Abbildung 1 veranschaulicht die Abhängigkeit des Verhältnisses Mo:Pb in Abhängigkeit von der Acidifikation noch deutlicher.

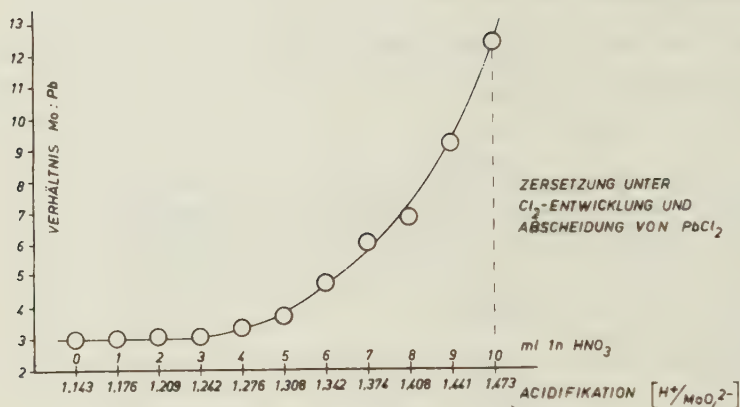


Abb. 1: Abhängigkeit des Verhältnisses Mo:Pb von der Acidifikation

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass innerhalb eines relativ breiten Acidifikationsbereiches (1,14. bis 1,28) das Kalium-Blei(IV)-Molybdat mit einem Verhältnis von Mo:Pb = 3:1 stabil ist. Erst danach bewirkt eine weitere Zugabe von HNO_3 einen deutlichen Anstieg des Verhältnisses Mo:Pb bis auf den Wert von 12,3:1. Obwohl man der KNO_3 -haltigen Heptamolybdatlösung noch mehr als 10 ml 1 n HNO_3 zusetzen kann, ohne Fällungen schwerlöslicher Kaliumpolymolybdate zu erhalten, ist dies bei gleichzeitiger Anwesenheit von $(NH_4)_2[PbCl_6]$ nicht mehr möglich, da sich das Reaktionsgemisch dann immer rascher unter Chlorentwicklung und Abscheidung von $PbCl_2$ zersetzt. Im Acidifikationsbereich 1,28 bis 1,47 ist ein kontinuierlicher Anstieg des Verhältnisses Mo:Pb zu beobachten. Der Kurvenverlauf gibt keinen erkennbaren Hinweis auf weitere Stabilitätsbereiche de-

finierter Alkali-Blei(IV)-Molybdate, wie dies im Acidifikationsbereich von 1,14 bis 1,28 der Fall ist.

Aus der Literatur sind jedoch zahlreiche Beispiele für Heteropolymolybdate mit einem Verhältnis von Zentralatom zu Molybdän wie 1:6, 1:9 und 1:12 bekannt.^{26,27,28,29,30,31,32)}

Die Existenz ähnlicher Blei(IV)-Molybdate geht aus dem Kurvenverlauf (Abb. 1, Acidifikationsbereich 1,28 - 1,47) nicht unmittelbar hervor. Der Kurvenverlauf deutet aber an, dass zumindest ein Alkali-Blei(IV)-Molybdat mit grösserem Verhältnis Mo:Pb gebildet wird als 3:1. Der kontinuierliche Kurvenanstieg zwischen Acidifikation 1,28 und 1,47 wäre dann so zu verstehen, dass sich die Existenzbereiche der einzelnen Verbindungstypen überschneiden und die erhaltenen Fällungsprodukte Gemische dieser Verbindungstypen sind.

Eine Isolierung und Reindarstellung definierter Alkali-Blei(IV)-Molybdate mit Verhältnis Mo:Pb grösser als 3:1 ist also unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich. Vorversuche zeigten aber, dass frisch gefällte Alkali-Blei(IV)-Molybdate beim Erwärmen unter der Mutterlauge allmählich unter Abscheidung von $\text{PbO}_2 \cdot \text{aq.}$ zersetzt werden. Deshalb wurde auch der Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Alkali-Blei(IV)-Molybdaten und deren Zusammensetzung untersucht.

E. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate von der Reaktionstemperatur

a. Kalium-Blei(IV)-Molybdate

60 ml Heptamolybdatlösung werden bei verschiedenen Temperaturen mit 2 g KNO_3 (gelöst in 10 ml H_2O) und 0,75 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ versetzt. Die Darstellung der Proben erfolgte nach der auf S. 11 gegebenen Vorschrift. Das analytisch bestimmte Verhältnis Mo:Pb in den Fällungsprodukten zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Zusammensetzung der Produkte von der Temperatur, bei der die Fällung vorgenommen wird (Tabelle 10).

Tabelle 10

Abhängigkeit des Verhältnisses Mo:Pb von der Temperatur (60 ml Ammoniumheptamolybdatlösung (0,378 m), 0,75 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ und 2 g KNO_3 gelöst in 10 ml H_2O)

Temperatur in °C	Verhältnis Mo:Pb
0	11,8 : 1
5	9,0 : 1
10	6,0 : 1
15	4,5 : 1
20	3,0 : 1
25	3,0 : 1
30	2,7 : 1
35	2,2 : 1

Die Ergebnisse sind auf der Abbildung 2 graphisch dargestellt.
(Auch bei diesen und allen folgenden Untersuchungen wurde durch Vorversuche sichergestellt, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen noch keine schwerlöslichen Alkalimolybdate ausfallen, die die ermittelten Molverhältnisse verfälschen würden.)

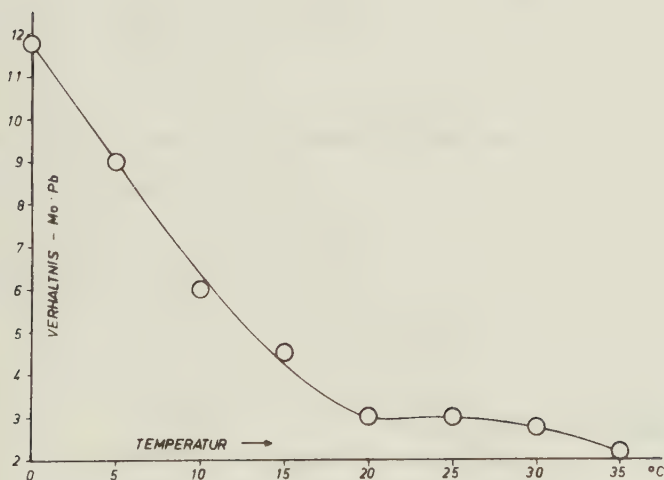


Abb. 2: Verhältnis Mo:Pb der Kalium-Blei(IV)-Molybdate in Abhängigkeit von der Temperatur der Ausgangslösung.

Der Abbildung 2 ist zu entnehmen, dass das Verhältnis Mo:Pb der zwischen 0 und 20° dargestellten Produkte kontinuierlich von 11,8 auf 3 abnimmt, ohne einen Stabilitätsbereich

definierter Produkte mit konstantem Verhältnis Mo:Pb anzudeuten. Erst zwischen 20 und 30° ist deutlich eine Stufe zu erkennen. In diesem Bereich ist die auf Seite 13 beschriebene Verbindung $0,5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,25 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 3 \text{ MoO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ darstellbar. Erhöht man die Temperatur der Ausgangslösung auf 35°, erhält man Produkte mit einem Verhältnis Mo:Pb von 2:1. Ab 40°C sind keine einheitlichen Produkte mehr zu erhalten, da sich das Reaktionsgemisch unter Chlorentwicklung zersetzt. Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, dass ausser der schon beschriebenen "3:1-Verbindung" bei tieferen Temperaturen ein Produkt mit einem Verhältnis Mo:Pb 12:1 zugänglich ist. Die Analyse des bei 0° gewonnenen Produktes ergibt eine Zusammensetzung von $2,25 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,22 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 11,8 \text{ MoO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$. Zwischen 5 und 15° erhält man Produkte, deren Zusammensetzung stark variiert, so dass auch hier wahrscheinlich ein Gemisch mindestens zweier Verbindungstypen vorliegt.

b. Ammonium-Blei(IV)-Molybdat

Aus Ammoniumheptamolybdatlösungen fällt nach Zusatz von $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ und NH_4NO_3 bei Raumtemperatur ein Produkt der Zusammensetzung $0,5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 2,5 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ aus (Seite 16), während die bei Raumtemperatur dargestellten Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen ein konstantes Verhältnis von Mo:Pb = 3:1 aufweisen (vgl. Seite 14). Wiederholt man die Fällung des Ammoniumsalzes bei 0°, so erhält man bereits ohne Zugabe von NH_4NO_3 ein Produkt mit einem mittleren

Verhältnis Mo:Pb von 3,05:1. Die einzelnen Bestimmungen ergaben Fällungen folgender Zusammensetzung:

Tabelle 11

60 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m), 0,75 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$					
Nr.	%Pb	%Mo	%NH ₄	%H ₂ O	Mo : Pb : NH ₄ : H ₂ O
1	24,5	34,0	3,20	7,8	3,0 : 1 : 1,5 : 3,66
2	24,4	35,0	3,16	8,0	3,1 : 1 : 1,49 : 3,77
3	24,0	33,8	3,12	8,2	3,05: 1 : 1,49 : 3,93

Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung von

0,75 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 3,05 MoO_3 . (3,5 - 4,0) H_2O .

c. Rubidium-Blei(IV)-Molybdat

Mit Hilfe von Vorversuchen wurde ermittelt, dass man zu 60 ml einer auf 0° gekühlten Heptamolybdatlösung 0,5 g RbNO_3 , gelöst in 5 ml H_2O , zugeben kann, ohne eine Fällung schwerlöslicher Rubidiummolybdate zu bewirken.

Die Darstellung der Rubidiumverbindungen erfolgte nach dem üblichen Verfahren. Wie die Tabelle 12 zeigt, ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht so gut wie bei den bisher beschriebenen Versuchen.

Das mittlere Verhältnis von Mo:Pb:Rb:NH₄ der Rubidiumverbindungen hat die Werte 6,2:1:0,77:0,95 und, in Form der Oxide geschrieben, ergibt sich als Bruttoformel

0,39 Rb_2O . 0,48 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 6,2 MoO_3 . 6,7 H_2O .

Tabelle 12

60 ml Heptamolybdatlösung (0,378 m), 0,75 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$,
5 ml 0,68 m RbNO_3 -Lösung

Nr.	%Pb	%Mo	%Rb	%NH ₄	%H ₂ O	Mo : Pb : Rb : NH ₄ : H ₂ O
1	13,5	37,5	4,46	1,06	7,9	6,0 : 1 : 0,80 : 0,90 : 6,7
2	13,2	38,7	4,04	1,16	7,6	6,4 : 1 : 0,74 : 1,01 : 6,6
3	13,3	38,2	4,39	n. best.		6,2 : 1 : 0,78 - -

d. Cäsium-Blei(IV)-Molybdat

Die Darstellung der Cäsiumverbindungen erfolgte in gleicher Weise wie die der Rubidiumverbindungen. Gefällt wurden die Produkte aus einer Cäsiumnitrat-haltigen Ammoniumheptamolybdatlösung durch Zugabe von Ammoniumhexachloroplumbat. Die Zusammensetzung der Produkte ist auch hier deutlichen Schwankungen unterworfen (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13

60 ml Heptamolybdatlösung, 5 ml 0,51 m CsNO_3 -Lösung,
0,75 g $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$

Nr.	%Pb	%Mo	%Cs	%NH ₄	%H ₂ O	Mo : Pb : Cs : NH ₄ : H ₂ O
1	12,2	33,9	5,88	1,09	7,8	6,0 : 1 : 0,75 : 1,03 : 7,4
2	12,4	33,3	5,66	1,19	7,9	5,8 : 1 : 0,71 : 1,102 : 7,3
3	12,1	34,6	5,91	n. best.		6,2 : 1 : 0,76 - -

Das mittlere Verhältnis beträgt $\text{Mo:Pb:Cs:NH}_4 = 6,0:1,0,74:1,05$.

Die Bruttoformel ergibt sich zu

$0,37 \text{ Cs}_2\text{O} \cdot 0,53 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 6,0 \text{ MoO}_3 \cdot 7,4 \text{ H}_2\text{O}$.

Fasst man die Untersuchungen des Systems "Ammoniumheptamolybdat-Alkalinitrat-Ammoniumhexachloroplumbat" bei 0° zusammen, ergibt sich folgendes Bild.

Enthält das System als Alkaliionen nur Ammoniumionen, erhält man Fällungen der Zusammensetzung

$0,75 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 3,05 \text{ MoO}_3 \cdot (3,5 - 4) \text{ H}_2\text{O}$.

Mit zunehmender Temperatur der Reaktionslösung nimmt das Verhältnis Mo:Pb ab, und bei Raumtemperatur haben die Fällungen die Zusammensetzung:

$0,50 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 2,5 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Wird die Fällung in Gegenwart von Kaliumionen vorgenommen

(zugesetzt als KNO_3), erhält man bei 0° Produkte der Zusammensetzung $2,25 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,22 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 11,8 \text{ MoO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, die somit einem Produkt der Form

$2,5 [\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}] \cdot \text{PbO}_2 \cdot 12 \text{ MoO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ sehr nahe kommen. Mit

zunehmender Temperatur der Reaktionslösung fällt das Verhältnis Mo:Pb kontinuierlich ab, und erst zwischen 20 und 25°C

zeichnet sich der Stabilitätsbereich einer Verbindung der Zusammensetzung $0,5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,25 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 3 \text{ MoO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$

ab, die man auch als

$0,75 [\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}] \cdot \text{PbO}_2 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$

formulieren kann.

Versuche zur Darstellung entsprechender Rubidium- und Cäsiumverbindungen waren dadurch erschwert, dass bei tieferen Temperaturen aus der Ammoniumheptamolybdatlösung auf Zusatz schon relativ geringer Mengen von RbNO_3 bzw. CsNO_3 schwerlösliche Rubidium- bzw. Cäsiummolybdate nicht weiter untersuchter Zusammensetzung ausfallen. Die Darstellung der Rubidium- bzw. Cäsium-Blei(IV)-Molybdate kann deshalb nur in Gegenwart geringer Mengen von RbNO_3 bzw. CsNO_3 erfolgen, und so werden auch keine den Kaliumverbindungen entsprechenden Produkte mit einem Verhältnis $\text{Mo:Pb} = 12:1$ erhalten. Die bei 0°C dargestellten Fällungsprodukte haben die Zusammensetzung

0,39 Rb_2O . 0,48 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 6,2 MoO_3 . 6,7 H_2O und
 0,37 Cs_2O . 0,53 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 6,0 MoO_3 . 7,4 H_2O bzw.
 0,87 $[\text{Rb}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}]$. PbO_2 . 6,2 MoO_3 . 6,7 H_2O und
 0,90 $[\text{Cs}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}]$. PbO_2 . 6,0 MoO_3 . 7,4 H_2O .

Auch hier nimmt das Verhältnis Mo:Pb mit steigender Temperatur ab, und die bei Raumtemperatur dargestellten Produkte haben die Zusammensetzung

0,79 $[\text{Rb}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}]$. PbO_2 . 3 MoO_3 . 4 H_2O und
 0,69 $[\text{Cs}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}]$. PbO_2 . 3 MoO_3 . 4 H_2O .

Die aus Ammoniumheptamolybdatlösung und Ammoniumhexachloroplumbat in Gegenwart von KNO_3 , RbNO_3 bzw. CsNO_3 hergestellten Alkali-Blei(IV)-Molybdate enthalten ausnahmslos auch noch Ammonium. Um mit Sicherheit auszuschliessen, dass die Bildung der Alkali-Blei(IV)-Molybdate an die gleichzeitige Anwesenheit von Ammonium gebunden ist, werden abschliessend Untersuchungen am ammoniumfreien System Kaliummonomolybdat (K_2MoO_4)-Kaliumhexachloroplumbat ausgeführt.

3. Reaktionsprodukte von angesäuerter Kaliummonomolybdatlösung mit Kaliumhexachloroplumbat

Zur Darstellung der Kaliummonomolybdatlösung verrührt man 71,8 g MoO_3 (0,5 Mol) in 200 ml H_2O und setzt 1 Liter einer 1 n KOH zu. Sobald das Molybdäntrioxid gelöst ist, füllt man auf 1,325 Liter auf und erhält so eine 0,378 molare Kaliummonomolybdatlösung, die in ihrem Molybdatgehalt der bisher benutzten Ammoniumheptamolybdatlösung entspricht. Die Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung des Monomolybdates alkalisch und hat nach gegebener Definition die Acidifikation $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-} = 0$. Versetzt man diese Lösung mit Kaliumhexachloroplumbat, scheidet sich ein Gemisch von PbO_2 .aq. und Alkali-Blei(IV)-Molybdat ab. Die in den vorhergehenden Untersuchungen benutzte Ammoniumheptamolybdatlösung hat die Acidifikation 1,143 (vgl. S.21), und so muss auch die Monomolybdatlösung erst entsprechend angesäuert werden, um bei der Fällung der Kalium-Blei(IV)-Molybdate vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen. Vorversuche zeigten, dass die Kaliummonomolybdatlösung durch HNO_3 -Zusatz bis auf eine Acidifikation von 1,5 gebracht werden kann. Bei stärkerem Ansäuern scheiden sich infolge des relativ hohen Kaliumgehaltes der Lösung ($\text{Mo}:\text{K} = 1:2$) rasch schwerlösliche Kaliumpolymolybdate ab. In einer Versuchsreihe wurden bei Raumtemperatur aus Kaliummolybdatlösungen der Acidifikationen 0,92 bis 1,45 durch Zusatz von Kaliumhexachloroplumbat Kalium-Blei(IV)-Molybdate gefällt, und das Verhältnis von Mo zu Pb bestimmt. Zur Darstellung der Proben wurden jeweils 50 ml der 0,378 m K_2MoO_4 -Lösung mit 3,5 bis 5,0 ml 5 n HNO_3 versetzt und

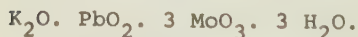
mit H_2O auf ein Endvolumen von 60 ml aufgefüllt. Zu den Lösungen unterschiedlicher Acidifikation wurden jeweils 1 g $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ zugesetzt und die Fällungsprodukte wie üblich behandelt. Die Ergebnisse (vgl. Tabelle 14) zeigen, dass bei gleicher Acidifikation der Molybdatlösungen sowohl aus Ammoniumheptamolybdat- als auch aus der Kaliummolybdatlösung Produkte entstehen, die in ihrem Verhältnis Mo:Pb übereinstimmen.

Tabelle 14

50 ml 0,378 m K_2MoO_4 -Lösung versetzt mit HNO_3 und 1 g $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$

Nr.	Zugesetzte ml 5 m HNO_3	Acidifikation der K_2MoO_4 -Lsg.	Verhältnis Mo : Pb
1	3,5	0,915	2,00 : 1
2	4,0	1,058	2,50 : 1
3	4,3	1,137	3,00 : 1
4	4,5	1,191	3,03 : 1
5	4,6	1,217	3,05 : 1
6	5,0	1,322	4,50 : 1

Die graphische Darstellung (Abbildung 3) zeigt, dass bei einer Acidifikation von 1,132 bis 1,211 wiederum ein Stabilitätsbereich der "3:1-Verbindung" vorliegt. Die Analyse ergibt für diese Verbindung die Zusammensetzung



(gefunden: Pb = 25,0%, Mo = 35,1%, K = 9,62% und H_2O = 6,6%.)

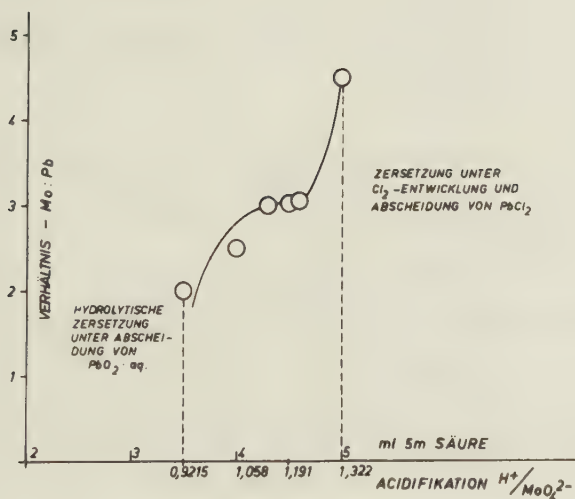


Abb. 3: Abhängigkeit des Verhältnisses Mo:Pb von der Acidifikation der Kaliummolybdatlösung

Wie zu erwarten war, ist die Bildung der "3:1-Verbindung" nicht an die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniumionen gebunden. Sind jedoch Ammoniumionen in der Ausgangslösung vorhanden, können sie, je nach den Konzentrationsverhältnissen, die zur Fällung eingesetzten Alkaliionen K^+ , Rb^+ oder Cs^+ teilweise ersetzen.

4. Röntgenographische Untersuchungen

Alle bisher beschriebenen Alkali-Blei(IV)-Molybdate wurden röntgenographisch untersucht. Die frisch gefällten Verbindungen sind praktisch röntgenamorph.

Das Diffraktogramm der "3:1-Verbindung" weist jedoch zwei sehr breite Reflexe über dem Untergrund auf, die auf einen schon zum Teil vorgebildeten Ordnungsgrad hinweisen. Aus der Praxis sind zahlreiche Beispiele dafür bekannt, dass amorph ausfallende Verbindungen nach längerem Stehen oder beim Tempern rekristallisieren. Deshalb wurden entsprechende Versuche mit der "3:1-Verbindung" $0,75 \left[K_2O, (NH_4)_2O \right] \cdot PbO_2 \cdot 3 MoO_3 \cdot 2,5 H_2O$ ausgeführt.

Von dem frisch gefällten Produkt wurde unmittelbar nach seiner Darstellung ein Diffraktogramm aufgenommen, bei dem die bereits erwähnten zwei sehr breiten Reflexe erkennbar sind (Abbildung 4, I). Ein Teil der Probe wurde nach 15 Stunden erneut vermessen. Das Diffraktogramm zeigt, dass ein teilweise Rekristallisation stattgefunden hat. Man erkennt zwar nur drei Reflexe, jedoch sind sie bereits schärfer ausgeprägt (Abbildung 4, II). Über noch längere Zeitspannen lassen sich die Beobachtungen der Rekristallisation nicht mehr ausdehnen, da die Verbindungen instabil sind und sich innerhalb von 1 bis 4 Tagen unter Übergang des Pb(IV) in Pb(II) zersetzen. Die Ursache für die unterschiedliche Haltbarkeit der einzelnen Proben konnte bisher noch nicht ermittelt werden (vgl. Seite 56). Eine der Proben, die nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur im Exsiccator

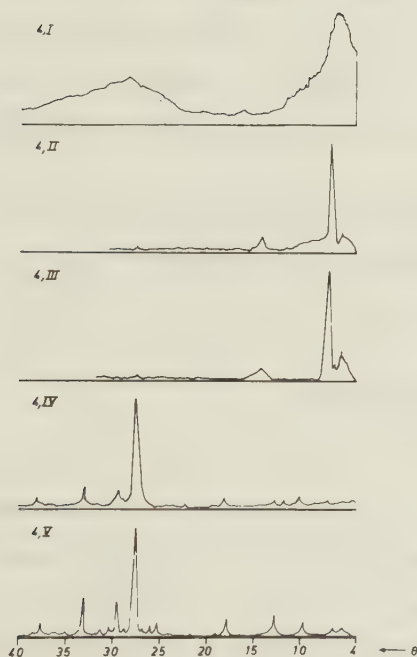


Abb. 4: Diffraktogramme des Kalium-Blei(IV)-Molybdates (I, II, III) und seiner Zersetzungsprodukte (IV, V). (Diffraktometer Müller-Mikro 111, Cu-K α -Strahlung, Ni-Filter).

noch unzersetzt war, zeigte ein etwas differenziertes Diffraktogramm (Abbildung 4, III). Den gleichen Ordnungsgrad wie bei 4, II erreicht man durch etwa einstündiges Tempern der frisch gefällten Produkte bei 50 bis 55°C. Längeres Tempern und erhöhte Temperatur führen auch hier zu allmählicher Zersetzung der Proben. Dabei färben sich die anfangs orange- bis

braungelben Produkte hellgrau. Der Zersetzungsprozess lässt sich auch röntgenographisch verfolgen. Der im Diffraktogramm der unzersetzten Verbindung erkennbare Ordnungszustand (Abbildung 4, II und III) bricht zusammen, und allmählich erscheinen die Reflexe der Zersetzungsprodukte (Abbildung 4, IV und V).

Die temperaturabhängigen Veränderungen der Proben wurden auch mit Hilfe der Differentialthermoanalyse untersucht.

5. Differentialthermoanalyse

Für die Messungen wurde wieder die "3:1-Verbindung" ausgewählt, da sie nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen den breitesten Existenzbereich aufweist. Die beiden Platinhülsen eines Messkopfes nach Linseis wurden mit der Analysesubstanz und der Vergleichssubstanz (ausgeglühtes Al_2O_3) gefüllt. Der Messkopf wurde in einem Rohrofen linear aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10°C pro Minute. Die zwischen der Analysen- und der Vergleichssubstanz infolge endothermer und exothermer Vorgänge auftretenden Temperaturdifferenzen wurden mit Platin / Platin-Rhodium DIN-Thermoelementen gemessen, deren Thermospannungen von einem Fallbügel-Kompensationsschreiber aufgezeichnet wurden.

Die für die "3:1-Verbindung" charakteristische Kurve zeigt Abbildung 5.

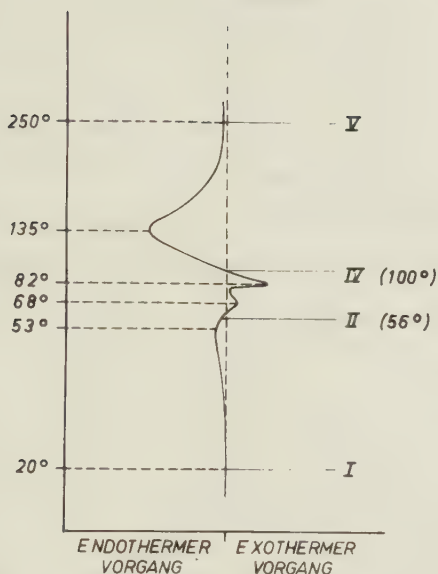


Abb. 5: Differentialthermoanalyse des Kalium-Blei(IV)-Molybdates. $0,75 [K_2O, (NH_4)_2O] \cdot PbO_2 \cdot 3 MoO_3 \cdot 2,5 H_2O$.

Die DTA-Kurve lässt zwei Vorgänge erkennen. Im Temperaturbereich von 48 bis 55°C wird in endothermer Reaktion Wasser abgegeben. Unmittelbar an die endotherme Reaktion erfolgt die Zersetzung der Substanz als exothermer Prozess zwischen 65 und 82°C. Während die Wasserabgabe kontinuierlich erfolgt, äussert sich der exotherme Prozess in einem kleinen Maximum (bei ca. 68°C.), dem unmittelbar die Hauptreaktion folgt, die Zersetzung der Substanz. Der weitere Kurvenverlauf ist ohne Belang, da er das thermische Verhalten der hier nicht interessierenden Zersetzungsprodukte darstellt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Aufheizvorgang bei verschiedenen Temperaturen unterbrochen und die Proben wurden röntgenographisch untersucht (Abbildung 4, II, IV und V).

In der Abbildung 5 ist die vollständige DTA-Kurve dargestellt. Die Markierungen I bis V zeigen an, bei welcher Temperatur der Aufheizvorgang unterbrochen wurde. Gleichzeitig sind die Diffraktogramme notiert, die unmittelbar nach Unterbrechung des Aufheizens aufgenommen wurden und in Abbildung 4 (I, II, IV, V) dargestellt sind.

6. Untersuchungen mit der Thermowaage

Die thermische Zersetzung des Kalium-Blei(IV)-Molybdates $0,5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0,25 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{PbO}_2 \cdot 3 \text{ MoO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ müsste durch folgende Teilreaktionen charakterisiert sein:

Wasserabgabe, Sauerstoffabgabe durch Zerfall von PbO_2 in PbO und $1/2 \text{ O}_2$ und durch Abgabe von $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ in Form von NH_3 und H_2O .

Mit Hilfe der Thermowaage wurde untersucht, ob diese Zersetzungsreaktionen schrittweise oder kontinuierlich ablaufen. Benutzt wurde eine Thermowaage nach CHEVENARD. Die eingewogene Substanzmenge betrug 500 bis 600 mg und wurde innerhalb von 15 Stunden auf 320° erhitzt.

Der Gewichtsverlust, den die Probe beim Aufheizen erleidet, ist in Abbildung 6 über der Temperatur aufgetragen.

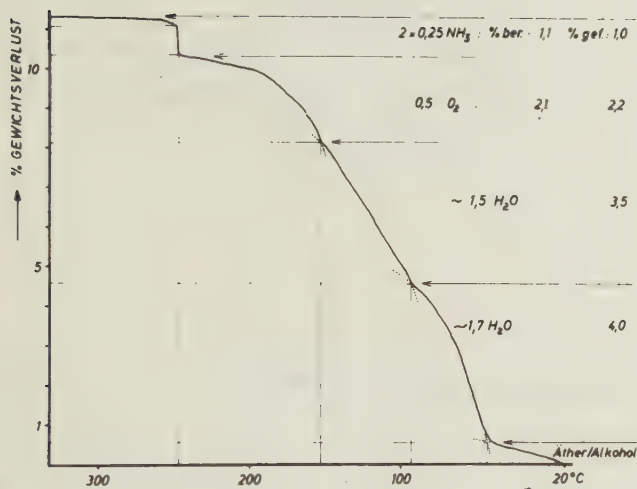


Abb. 6: Isobarer Abbau von Kalium-Blei(IV)-Molybdat
("3:1-Verbindung") mit der Thermowaage

Zu Beginn des Aufheizens werden Reste von Äther und Alkohol abgegeben, die das luftgetrocknete Präparat noch enthält. Anschließend wird fast kontinuierlich Wasser abgegeben. Der Knick in der Kurve bei ca. 95°C kann so gedeutet werden, dass der bis dahin abgegebene Wasseranteil lockerer gebunden ist als der folgende Anteil. Von 160°C an beginnt die Zersetzung der Substanz, erkenntlich an der Aufhellung der Probe. Der in diesem Bereich registrierte Gewichtsverlust von 2,2% entspricht gut dem Sauerstoffverlust der Probe, der sich aus dem analytisch ermittelten Pb(IV)-Gehalt zu 2,1% errechnet. Nach der Entfärbung verliert die Probe spontan noch ca. 1% an Gewicht. Aus dem

analytisch ermittelten NH_3 -Gehalt von 1,1% kann dieser Gewichtsverlust der Ammoniakabgabe zugeschrieben werden. Der Gesamtverlust beträgt somit 11,3% und stimmt mit den Ergebnissen der Bestimmungen von Trockenverlust und Glühverlust überein (vgl. Seite 56).

IV. BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

=====

Die Umsetzung von Hexachloroplumbat mit Molybdatlösungen liefert hellgelbe bis gelbbraune Fällungsprodukte, die Alkali, Blei(IV), Molybdat und Wasser enthalten. Die Zusammensetzung der Produkte ist abhängig von den Versuchsbedingungen. Das Verhältnis Mo:Pb(IV) der Verbindungen wird deutlich von der Acidifikation der Molybdatlösung und von deren Temperatur beeinflusst. Der Existenzbereich der Alkali-Blei(IV)-Molybdate wird durch zwei Zersetzungsreaktionen begrenzt. Erhöhte Temperatur und geringe Acidifikation der Molybdatlösungen begünstigen die hydrolytische Zersetzung der Produkte unter Abscheidung von PbO_2 aq.. Erhöhte Acidifikation bedingt die Abscheidung von nicht weiter untersuchten Alkalipolymolybdaten und von Blei(II)-Chlorid unter gleichzeitiger Chlorentwicklung. Die Verhältnisse werden durch das folgende Schema verdeutlicht:

Alkali-Blei(IV)-Molybdate

Hydrolyse zu PbO_2 aq.	Verhältnis		Mo : Pb	
	3 : 1	bis	12 : 1	
	30°	Temperatur	0°	
	1,14	Acidifikation	1,47	
				Zersetzung zu PbCl_2 , Cl_2 und ² Alkalimolyb- daten

Das Verhältnis Mo:Pb ändert sich fast im ganzen Existenzbereich der Alkali-Blei(IV)-Molybdate kontinuierlich mit den Versuchsbedingungen, jedoch zeichnet sich deutlich ein relativ breiter Bereich ab, in dem eine Verbindung mit dem konstanten Verhältnis 3:1 beständig ist. Mit steigender Acidifikation erreicht das Verhältnis Mo:Pb den Wert 12:1. Ob die "12:1-Verbindung" ebenfalls innerhalb eines breiten Acidifikationsbereiches stabil ist, konnte nicht untersucht werden, da mit weiter zunehmender Acidifikation die schon erwähnte Zersetzung einsetzt. Die Versuchsergebnisse lassen den Schluss zu, dass im System Hexachloroplumbat-Molybdat eine "12:1"-und eine "3:1-Verbindung" stabil sind, während die erhaltenen Fällungsprodukte mit einem Verhältnis von Mo:Pb wie 6:1, 9:1 und 10:1 etc. Gemische bei-der Verbindungen sein könnten. Die "12:1-Verbindung" hat die analytisch ermittelte Zusammensetzung

2,25 K_2O . 0,22 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$. PbO_2 . 11,8 MoO_3 . 10 H_2O . bzw.

2,47 $[\text{K}_2\text{O}, (\text{NH}_4)_2\text{O}]$. PbO_2 . 11,8 MoO_3 . 10 H_2O .

Von den Elementen der IV. Hauptgruppe sind folgende Verbindungen bereits bekannt; die Dodekamolybdatokieselsäure

$H_4[SiMo_{12}O_{40}]^{30)}$ und deren Salze, das Guanidiniumdodekamolybdatogermanat $(CN_3H_6)_4[Ge(Mo_{12}O_{40})]^{31)}$ und das Ammoniumdodekamolybdatostannat $(NH_4)_8[Sn(Mo_{12}O_{42})]^{20} H_2O^{26)}$

Vernachlässigt man bei der gefundenen Blei(IV)-Verbindung das gemeinsame Auftreten von Kalium und Ammonium, sowie die Ungenauigkeit im Molybdängehalt (11,8 MoO_3), dann ergibt sich eine angenäherte Zusammensetzung von

$2,5 M_2O \cdot PbO_2 \cdot 12 MoO_3 \cdot 10 H_2O$. ($M = K, NH_4$). In Analogie zu den angeführten Dodekamolybdaten des Siliciums, Germaniums und Zinns handelt es sich dann um ein Dodekamolybdatoplumbat. Eine endgültige Aussage darüber ist aber nach dem bisher vorliegenden Untersuchungsmaterial noch nicht möglich.

Die im System Ammoniumheptamolybdat-Kaliumnitrat-Ammoniumhexachloroplumbat in einem relativ breiten Bereich auftretende

"3:1-Verbindung" der Zusammensetzung

$0,75[K_2O, (NH_4)_2O] \cdot PbO_2 \cdot 3 MoO_3 \cdot 2,5 H_2O$ bzw. die aus angesäuerter Kaliummolybdatlösung und Kaliumhexachloroplumbat gewonnene Verbindung $K_2O \cdot PbO_2 \cdot 3 MoO_3 \cdot 3 H_2O$ können sich von einer der folgenden drei bekannten Verbindungsgruppen ableiten;

a. von Hexacidoplumbaten M_2PbX_6 , wenn man zwei einzählige Liganden X^- durch eine MoO_4^{2-} Gruppe ersetzt. Danach wäre die "3:1-Verbindung" als $K_2[Pb(MoO_4)_3] \cdot 3 H_2O$ zu formulieren, wobei je nach den Versuchsbedingungen K teilweise durch NH_4 ersetzbar ist und die Verbindung wäre als Kaliumtrimolybdatoplumbat auszusprechen.

b. von Trimolybdaten mit einem Trimolybdation, wie es im Kaliumtrimolybdat $K_2 [Mo_3O_{10}]$ nachgewiesen werden konnte.^{33,34,35)}

In diesem Fall könnte die "3:1-Verbindung" als Doppelsalz angesehen werden, müsste aber bei dem gefundenen Verhältnis von K:Pb wie 2:1 die Zusammensetzung $K_2 [Mo_3O_{10}] \cdot Pb [Mo_3O_{10}]_2$ und danach ein Molverhältnis Mo:Pb wie 9:1 haben. Diese Möglichkeit muss aufgrund der gefundenen Zusammensetzung aber ausgeschlossen werden;

c. von einer Heteroverbindung zwischen Polymolybdänsäure und der im freien Zustand nicht bekannten Bleisäure H_4PbO_4 : Angesäuerte Molybdatlösungen enthalten je nach der Acidifikation der Lösung mehrere Polyanionenarten. Diese stehen miteinander in Gleichgewichten, die sich sehr schnell einstellen.³⁶⁾ Derartige Polyanionen sind z.B. das Heptamolybdation $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ³⁷⁾, Hexamolybdationen (z.B. $[Mo_6O_{20}]^{4-}$ ^{25,38,39,40,41,42)} oder Octamolybdationen $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ⁴³⁾. Als Derivate dieser Polyanionen kann man die Heteropolyanionen $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ ^{27,44)} $[HTeMo_7O_{28}]^{7-}$ ⁴⁵⁾ und $[JMo_6O_{24}]^{5-}$ ⁴⁶⁾ auffassen, indem man formal Mo durch das Heteroatom ersetzt. Die kristalline Verbindung $3 (NH_4)_2O \cdot 2 TeO_3 \cdot 6 MoO_3 \cdot 10 H_2O$ ⁴⁷⁾ ist nach röntgenographischen Strukturuntersuchungen⁴⁸⁾ aus isolierten Hexamolybdato-tellurat- und Tellursäure-Einheiten aufgebaut. In Analogie zur letztgenannten Verbindung wäre die gefundene "3:1-Verbindung" unter Verdoppelung der Molzahlen als

$1,5 [K_2O, (NH_4)_2O] \cdot 2 PbO_2 \cdot 6 MoO_3 \cdot 5 H_2O$ bzw.
 $2 K_2O \cdot 2 PbO_2 \cdot 6 MoO_3 \cdot 6 H_2O$ zu formulieren.

Obwohl das vorliegende Untersuchungsmaterial nicht ausreicht, die "3:1-Verbindung" der Alkali-Blei(IV)-Molybdate einer der drei Verbindungstypen eindeutig zuzuordnen, lassen sich doch aufgrund der beobachteten Eigenschaften die möglichen Typen a. und b. sehr wahrscheinlich ausschliessen.

Die Formulierung als Trimolybdato-plumbat $M_2[Pb(MoO_4)_3]$ fordert, dass das Zentralatom Pb(IV) drei isolierte zweizählige Liganden MoO_4^{2-} koordinativ bindet. Ein Beispiel für diesen Verbindungstyp wäre das bekannte Trisulfatoplumbat $M_2[Pb(SO_4)_3]$.³⁾ Unter den zur Darstellung der "3:1-Verbindung" erforderlichen Versuchsbedingungen (Acidifikation der Molybdatlösung = 1,143) ist aber die Konzentration an freien Molybdatationen MoO_4^{2-} verschwindend klein, ausserdem sind die bisher bekannten Hexacido-plumbate nur in sehr stark sauren Lösungen stabil. Eine Formulierung der "3:1-Verbindung" als Salz des Trimolybdatanions scheidet aus der schon erörterten analytischen Zusammensetzung des Produktes aus.

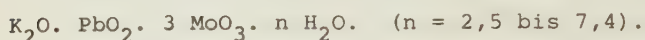
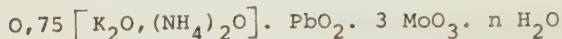
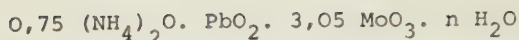
Die bei O° erhaltenen Rubidium- und Cäsiumverbindungen der Zusammensetzung $0,87[Rb_2O, (NH_4)_2O] \cdot PbO_2 \cdot 6,2 MoO_3 \cdot 6,7 H_2O$ und $0,90[Cs_2O, (NH_4)_2O] \cdot PbO_2 \cdot 6,0 MoO_3 \cdot 7,4 H_2O$ wären vergleichbar mit den Anionen $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ bzw. $[MoMo_6O_{24}]^{6-}$, $[JMo_6O_{24}]^{5-}$ und $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$, wenn man den Bleiverbindungen das Anion $[PbMo_6O_{24}]^{8-}$ oder protonierte Stufen, z.B. $[H_2PbMo_6O_{24}]^{6-}$ zuschreibt. Diese Betrachtungen haben jedoch keinen Aussagewert, da die Bildung dieser Rubidium- und Cäsiumverbindungen sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig ist und mit derselben Wahrscheinlichkeit das Vorliegen eines

Verbindungsgemisches angenommen werden kann. Das trifft auch für die Fällungsprodukte zu, deren Verhältnis Mo:Pb 9:1 beträgt (vgl. Seite 23, Acidifikation 1,441). Obwohl ein röntgenstrukturanalytisch untersuchtes Enneamolybdatomanganat(IV)²⁹⁾ mit dem Anion $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ bekannt ist, lässt sich aus der Abbildung 1 kein deutlicher Stabilitätsbereich für die entsprechend Blei(IV)-Verbindung ablesen.

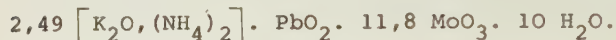
V. ZUSAMMENFASSUNG

=====

Alkalihexachloroplumbate reagieren in Gegenwart überschüssiger Alkaliionen mit Ammoniumheptamolybdat- oder angesäuerten Monomolybdatlösungen unter Bildung schwerlöslicher, amorpher Fällungen. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist von der Acidifikation und der Temperatur der Molybdatlösung abhängig. Die Verbindungen enthalten Alkali, Blei(IV), Molybdän und Wasser. Das Verhältnis Mo:Pb variiert in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zwischen den Werten 3:1 und 12:1. Ein deutlicher Stabilitätsbereich zeichnet sich für die "3:1-Verbindung" ab, von der folgende Produkte dargestellt werden konnten:



Die "12:1-Verbindung" hat die Zusammensetzung



Die Verbindungen wurden röntgenographisch untersucht. Nur die "3:1-Verbindung" rekristallisiert beim Stehenlassen, jedoch wird der Rekristallisationsvorgang durch die bald beginnende Zersetzung der Produkte überholt, so dass keine einheitlich kristalline Substanz erhalten werden kann. Untersuchungen mit der Differenzialthermoanalyse und der Thermowaage zeigen, dass die Verbindungen neben locker gebundenem auch fester gebundenes Wasser enthalten. Ein Schluss auf die Art der Wasserbindung ist nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial noch nicht möglich. Nach der Wasserabgabe erfolgt kontinuierlich der Übergang von Pb(IV) in Pb(II), und abschliessend wird NH_3 abgegeben.

Ob die ebenfalls darstellbaren Produkte mit einem Verhältnis von Mo:Pb wie 6:1 und 9:1 echte Verbindungen oder nur Mischprodukte darstellen, kann noch nicht entschieden werden. Zumindest lässt sich aus den entsprechenden Versuchsreihen kein Stabilitätsbereich für diese Produkte ablesen.

Die Instabilität der Lösungen, aus denen die Produkte gefällt werden können, schliesst die sonst an Lösungen möglichen

Untersuchungsmethoden aus.

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die dargestellten Alkali-Blei(IV)-Molybdate als Polymolybdatoplumbate angesehen werden können. Unter diesem Gesichtspunkt wären die "3:1-Verbindungen" allgemein als $1,5 \text{ M}_2\text{O} \cdot 2 \text{ PbO}_2 \cdot 6 \text{ MoO}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ zu formulieren, vergleichbar mit der bekannten Verbindung $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ TeO}_3 \cdot 6 \text{ MoO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Die "12:1-Verbindung" wäre als Dodekamolybdatoplumbat(IV) anzusehen, vergleichbar mit den bereits bekannten Dodekamolybdato-silikaten, -germanaten und -stannaten.

VI. ANHANG

=====

1. Analytischer Teil

Die Verbindungen enthalten Alkali (K, Rb oder Cs), Ammonium, Molybdän, Blei und Wasser. Bei der Bestimmung des Bleigehaltes ist auch zwischen Blei(IV) und Blei (II) zu unterscheiden.

A. Molybdänbestimmung

Nach der Vorschrift von R. Pfibil und M. Malat^{48,49)} wird Molybdän als Oxinat bestimmt. Blei wird komplex in Lösung gehalten. Etwa 80 bis 100 mg der Probe werden in einem Becherglas mit 2 - 3 ml konz. HCl und 1 - 2 Tropfen konz. HNO_3

versetzt und durch mässiges Erwärmen gelöst. Dann werden 50 ml Wasser und 12-15 ml 0,1 m Titriplex III-Lösung zugegeben. Die Lösung wird mit H_2O auf 80 bis 90 ml verdünnt und mit Ammoniak gegen Methylorange genau neutralisiert. Nach der Zugabe von 5 ml Pufferlösung (3 Vol. 50%-ige Ammoniumacetatlösung und 4 Vol. 50%-ige Essigsäure, $\text{p}_\text{H}=5$) erhitzt man die Lösung auf 90° und versetzt sie mit 20 ml Oxinlösung (3 g Oxin gelöst in 100 ml Eisessig). Nachdem man 1 Minute fast bis zum Sieden erhitzt hat, wird die Oxinatfällung nach weiteren 2 Minuten abgesaugt, mit heissem Wasser oxinfrei gewaschen, wobei das Waschwasser am Schluss farblos ablaufen muss. Das Molybdänoxinat wird bis zur Gewichtskonstanz bei 130° getrocknet (60 bis 90 Minuten) und ausgewogen. Wägeform $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{MoO}_2$, Molekulargewicht 416,24 und $F = 0,2305$.

Kontrollanalysen wurden an einem Testgemisch ausgeführt, das NH_4Cl , KCl , PbO_2 und $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis $\text{NH}_4:\text{K}:\text{Pb}:\text{Mo}$ wie 1:1:1:3 enthielt und somit den zu untersuchenden Verbindungen weitgehend entsprach.

Die Analysen ergaben für Molybdän folgende Werte:

Mo in mg		Fehler	
eingesetzt	gefunden	in mg	relativ %
28,24	28,32	+ 0,08	+ 0,28
31,58	31,64	+ 0,06	+ 0,25
35,37	35,28	- 0,09	- 0,27
40,02	39,90	- 0,12	- 0,30

Der mittlere relative Fehler beträgt $\pm 0,3\%$.

B. Ammoniumbestimmung

Die Ammoniumbestimmung wurde mit einer Kjeldahl-Schliffapparatur ausgeführt.⁵⁰⁾

Etwa 300 mg der Probe wurden mit 30 bis 40 ml 30%-iger NaOH versetzt und das Ammoniak in 20 ml 0,1 n HCl überdestilliert. Die überschüssige HCl wurde mit 0,1 n NaOH gegen Kresolrot-Thymolblau-Mischindikator zurücktitriert. In Kontrollanalysen wurden folgende Werte ermittelt:

NH ₄ in mg		Fehler	
eingesetzt	gefunden	in mg	relativ %
4,88	4,89	+ 0,01	+ 0,21
6,12	6,13	+ 0,01	+ 0,16
8,36	8,34	- 0,02	- 0,24
10,13	10,12	- 0,01	- 0,20

Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0,20\%$.

C. Bleibestimmung

Die untersuchten Alkali-Blei(IV)-Molybdate sind instabil und zersetzen sich unter Übergang von Blei(IV) in Blei(II). Die Bleibestimmung erfolgte deshalb unmittelbar nach der Darstellung der Produkte. In jedem Falle wurde ausser dem Blei(IV)-Gehalt auch der Gesamtbleigehalt ermittelt.

a. Blei(IV)-Bestimmung

Es ist nicht möglich, die schwerlöslichen Alkali-Blei(IV)-Molybdate ohne teilweise Reduktion des Blei(IV) in Lösung zu bringen. Deshalb müssen die festen Präparate direkt mit dem Reduktionsmittel versetzt werden. Als brauchbar erwies sich die Kombination zweier aus der Literatur bekannter Methoden. Nach Berka und Zýka⁵¹⁾ reagiert Blei(IV) quantitativ mit Hydrazin. Andererseits lässt sich Hydrazin nach Kurtenacker und Wagner⁵²⁾ quantitativ mit Bromatlösung bestimmen.

Eine abgewogene Menge der Analysensubstanz (80 bis 100 mg) wird in einen Erlenmeyerkolben eingetragen, der 20 ml 0,1 n Hydrazinsulfatlösung enthält. Man schüttelt den verschliessbaren Kolben gut um und lässt etwa 5 bis 10 Minuten stehen. Obwohl sich die Probe nicht vollständig löst, wird die Hauptmenge des Blei(IV) reduziert, was an der Entfärbung der Probe zu erkennen ist. Danach versetzt man das Gemisch mit 45 ml konz. HCl und schüttelt gut um, bis alles klar gelöst ist. Zu der Lösung gibt man 5 Tropfen einer 0,2%-igen wässrigen Indigokarminlösung und titriert das überschüssige Hydrazin mit 0,1 n KBrO₃-Lösung bis zum Umschlag von blau nach gelb zurück. Die Kontrolle mit dem Testgemisch ergab folgende Werte (vgl. Tabelle nächste Seite).

Die gefundenen Werte liegen im Mittel um 0,6% höher.

(Der Blei(IV)-Gehalt des für die Testzwecke benutzten PbO₂ von Merck p.a. (99% PbO₂), wurde vorher nach dem angegebenen Verfahren zu 99,4% ermittelt).

Pb(IV) in mg		Fehler	
eingesetzt	gefunden	in mg	relativ %
16,03	16,10	+ 0,07	+ 0,44
21,76	21,88	+ 0,12	+ 0,55
25,82	25,99	+ 0,17	+ 0,66
31,23	31,47	+ 0,23	+ 0,77

Zu bemerken ist noch, dass das gleichzeitig anwesende Molybdän durch die Hydrazinlösung in geringem Masse zu Molybdänblau reduziert wird, erkenntlich an der leichten Blaufärbung der Lösung nach Zugabe der Analysensubstanz. Das Analysenergebnis wird dadurch aber nicht verfälscht, da das Molybdänblau durch die Bromatlösung vollständig aufoxidiert wird und das Reduktionsäquivalent der Hydrazinlösung erhalten bleibt.

b. Gesamtbleibestimmung

Zur Bestimmung des Gesamtbleigehaltes wird die eingewogene Probe (60 bis 100 mg) in 2 bis 3 ml konz. HCl gelöst und das dabei entstehende Chlor durch Erhitzen vertrieben. Das gesamte Blei liegt jetzt zweiwertig vor und wird komplexometrisch bestimmt. Dazu versetzt man nacheinander die in HCl gelöste Probe mit etwa 80 ml Wasser, 1 g Kaliumnatriumtartrat, einer Merck-Puffer-Tablette und soviel Ammoniaklösung, dass der P_H -Wert 10 bis 10,5 beträgt. Die auf 40° erwärmte Lösung wird mit 0,1 m

Titriplex III-Lösung bis zum Farbumschlag von rot nach grün titriert. Sollte der Umschlag schleppend verlaufen, kann über- titriert und das überschüssige Titriplex III mit 0,1 m MgSO_4 - Lösung zurücktitriert werden. Die Testanalysen ergaben folgende Werte für Blei:

Pb(II) in mg		Fehler	
eingesetzt	gefunden	in mg	relativ %
15,82	15,86	+ 0,04	+ 0,25
20,08	20,14	+ 0,06	+ 0,3
26,54	26,42	- 0,12	- 0,45
30,76	30,64	- 0,12	- 0,39

Der mittlere relative Fehler beträgt + 0,35%.

Das gleichzeitig anwesende Molybdat stört die Bestimmung nicht.

D. Alkalibestimmung (K, Rb oder Cs)

Der Alkaligehalt der Proben wurde nach Sporek und Williams⁵³⁾ mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost) bestimmt. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen wird auch Ammonium mitgefällt. Der durch Destillation in der Kjeldahl-Apparatur gefundene Ammoniumwert ist deshalb nach Umrechnung von der Kalium-Tetraphenylborat-Fällung abzuziehen.

Etwa 100 mg der Probe werden in einen Kolben eingewogen und mit 2 ml konz. HCl (10 n) gelöst. Danach wird mit H_2O auf 50 ml aufgefüllt, die Lösung auf $0^{\circ}C$ abgekühlt und mit 25 ml Natriumtetraphenylboratlösung (1 g Natriumtetraphenylborat gelöst in 100 ml 0,01 n NaOH) versetzt. Die Fällung wird 5 bis 10 Minuten weiter gekühlt und anschliessend abgesaugt (Glasfritte G4) und gewaschen. Als Waschflüssigkeit benutzt man gesättigte wässrige Lösung der jeweils gefällten Tetraphenylborate. Die Fällungen werden bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen (60 bis 90 Minuten).

eingesetzt in mg		gefunden nach Abzug des NH_4 - Wertes	Fehler	
K	NH_4	K	in mg	relativ %
3,06	1,42	3,08	+ 0,02	+ 0,65
5,73	2,65	5,76	+ 0,03	+ 0,52
7,97	3,68	7,92	- 0,05	- 0,63
11,21	5,20	11,15	- 0,06	- 0,54

Der mittlere relative Fehler beträgt $\pm 0,59\%$

Blei^{54,55)} und Molybdän⁵⁴⁾ stören die Bestimmung nicht.

Analog wurden Rubidium und Cäsium bestimmt. Der mittlere Fehler beträgt für Rb $\pm 0,75\%$ und für Cs $\pm 0,9\%$.

Der Kaliumgehalt wurde zur Kontrolle auch noch flammenphotometrisch bestimmt. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den nach dem Kalignostverfahren gefundenen überein.

E. Bestimmung von Trocken- und Glühverlust

Mehrere frisch hergestellte und an der Luft getrocknete Proben wurden 15 Minuten bis 4 Stunden bei 105° getrocknet. Der Trockenverlust beträgt 4,5 bis 6,6% und ist auf die Abgabe von Äther- und Alkoholresten (ca. 0,5 - 0,6%) und von locker gebundenem Wasser zurückzuführen. Tempert man die Proben bei höheren Temperaturen, tritt allmählich Zersetzung ein. Eine genaue Bestimmung der Zersetzungstemperatur ist nicht gelungen, da die einzelnen hergestellten Proben von unterschiedlicher Beständigkeit sind. Manche der luftgetrockneten Produkte zersetzen sich sogar bei Raumtemperatur schon innerhalb von 18 Stunden. Die Ursache für die unterschiedliche Stabilität der Produkte konnte noch nicht gefunden werden. In der Regel sind die Proben bei Raumtemperatur 2 bis 4 Tage haltbar, während beim Tempern zwischen 150 und 250° rasche Zersetzung erfolgt. Der Gewichtsverlust bis zur Zersetzung erhitzter Proben (220 bis 250°) beträgt 10 bis 12%. Die Streuung des Trockenverlustes zwischen 4,5 und 6,6% und des Gewichtsverlustes bei der Zersetzung zwischen 10 und 12% wird durch die Darstellung der Proben bedingt (Trockenpressen der amorphen Fällungen auf Tonplatten). Da die Wasserabgabe beim Tempern von der bald beginnenden Zersetzung der Proben begleitet wird (Übergang von Pb(IV) in Pb(II) unter Sauerstoffabgabe), kann der Wassergehalt nur rechnerisch ermittelt werden. Er ergibt sich nach der Bestimmung der anderen Komponenten und deren Umrechnung in die Oxide als Rest zu 100%.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

=====

- 1) A. Jacquelain, Compt. rend. des Trav. Chim., I. Abstr. 1851
J. Prakt. Chem., 53, 151 (1851)
- 2) A. Hutchinson und W. Pollard,
J. Chem. Soc., 63, 1136 (1893)
- 3) K. Elbs und F. Fischer,
Zeitschrift f. Elektrochem., 7, 343 (1901)
- 4) J. Nikoljukin, Ber. dtsh. Chem. Ges., 18R, 370 (1885)
- 5) H. Friedrich, Sitzungsber. der Königl. böhm. Ges. der
Wiss., 161 (1889)
Chem. Listy 67 (1890)
Ber. dtsh. Chem. Ges., 26, 1434 (1893)
Monatsh., 14, 505 (1893)
- 6) A. Klassen und B. Zahorski,
Z. anorg. Chem., 4, 100 (1893)
- 7) B. Brauner, Z. anorg. Chem., 7, 1 (1894)
- 8) H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem., 244, 337 (1940)
- 9) R. Frydrych, Chem. Ber., 100, 3588 (1967)
- 10) H.L. Wells, Z. anorg. allg. Chem., 4, 335 (1893)
- 11) G. Brauer, Handbuch der Präpar. anorg. Chemie,
Stuttgart
- 12) J. Szychlinski et al,
Roczniki Chem., 36, 771 (1962)
- 13) W. Goebbels, Ber. dtsh. Chem. Ges., 28, 792 (1895)
- 14) G.L. Clark, J. Amer. Chem. Soc., 41, 1477 (1919)
- 15) E. Weise, Dissertation, Univ. Münster/Westf. (1954)
- 16) R. Hoppe, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 437 (1958)

- 17) P. Ray und H. Saha,
Z. anorg. allg. Chem., 217, 376 (1934)
- 18) R. Frydrych,
Chem. Ber. 100, 1340 (1967)
- 19) I. Bellucci und N. Parravano,
Z. anorg. Chem., 50, 101 (1906)
- 20) R. Frydrych,
Inorg. Nucl. Chem. Letters, Vol. 2, 137
(1966)
- 21) H. Lecher und A. Goebel,
Ber. dtsch. Chem. Ges., 54, 2223 (1921)
- 22) K. Elbs und R. Nübling,
Z. Elektrochem., 9, 776 (1903)
- 23) H. Clees,
Dissertation, Techn. Hochschule Aachen
(1964)
- 24) G. Jander und K.F. Jahr,
Kolloid-Beih., 41, 1 (1934)
- 25) G. Jander, K.F. Jahr und W. Heuckeshoven,
Z. anorg. allg. Chem., 194, 383 (1930)
- 26) A. Rosenheim, M. Pieck und J. Pinsker,
Z. anorg. Chem., 96, 139 (1916)
- 27) H.T. Evans,
J. Amer. Chem. Soc., 70, 1291 (1948)
- 28) L.C.W. Baker,
J. Amer. Chem. Soc., 77, 2136 (1955)
- 29) J.L.T. Waugh,
Acta Cryst., 7, 438 (1954)
- 30) A. Rosenheim und J. Pinsker,
Z. anorg. Chem., 70, 73 (1911)
- 31) C.G. Grosscup,
J. Amer. Chem. Soc., 52, 5154 (1930)
- 32) A.K. Babko und F. Shkaravskii,
Russ. Journ. Inorg. Chem., 8 (4), 480
(1963)
- 33) I. Lindqvist,
Nova Acta Regiae, Soc. Upsaliensis, Ser.
IV, 15, 4 (1950)
- 34) M. Selborg,
Acta Chemica Scandinavica, 20, 2195
(1966)

- 35) M.B. Gatehouse und P. Leverett,
Chemical Communications, 8, 374 (1967)
- 36) K.F. Jahr und J. Fuchs,
Angew. Chemie, 78 (15) 725 (1966)
- 37) I. Lindqvist,
Arkiv för Kemi, 2, Nr. 18 (1950)
- 38) E. Shimao,
Nature, 214, 170 (1967)
- 39) J. ByĚ,
Ann. Chimie, 20, 428 (1945)
- 40) R.S. Saxena und G.P. Saxena,
Z. Phys. Chem. Neue Folge, 29, 181 (1961)
- 41) Chr. Thieme,
Dissertation, Freie Universität Berlin
(1962)
- 42) M. Dilla,
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin
(1962)
- 43) I. Lindqvist,
Nova Acta Regiae, Soc. Sci. Upsaliensis,
Ser. IV 15, 7 (1950)
- 44) J.S. Anderson,
Nature, 140, 850 (1937)
- 45) G. Wiese und J. Fuchs,
Z. Naturforschg., 22 b, 124 (1967)
- 46) K.F. Jahr, J. Fuchs und G. Wiese,
Z. Naturforschg., 21 b, 11 (1966)
- 47) V.W. Melloche und W. Woodstock,
J. Amer. Chem. Soc., 51, 171 (1926)
- 48) V. Neurgaonkar,
Dissertation, Freie Universität Berlin
(1967)
- 49) R. Pffibil und M. Malat,
Coll. Ceskoslov. Commun., 15, 120 (1950)
durch Z. anal. Chem., 133, 444 (1951)
- 50) S. Kühnel Hagen, Z. anal. Chem., 83, 164 (1931)

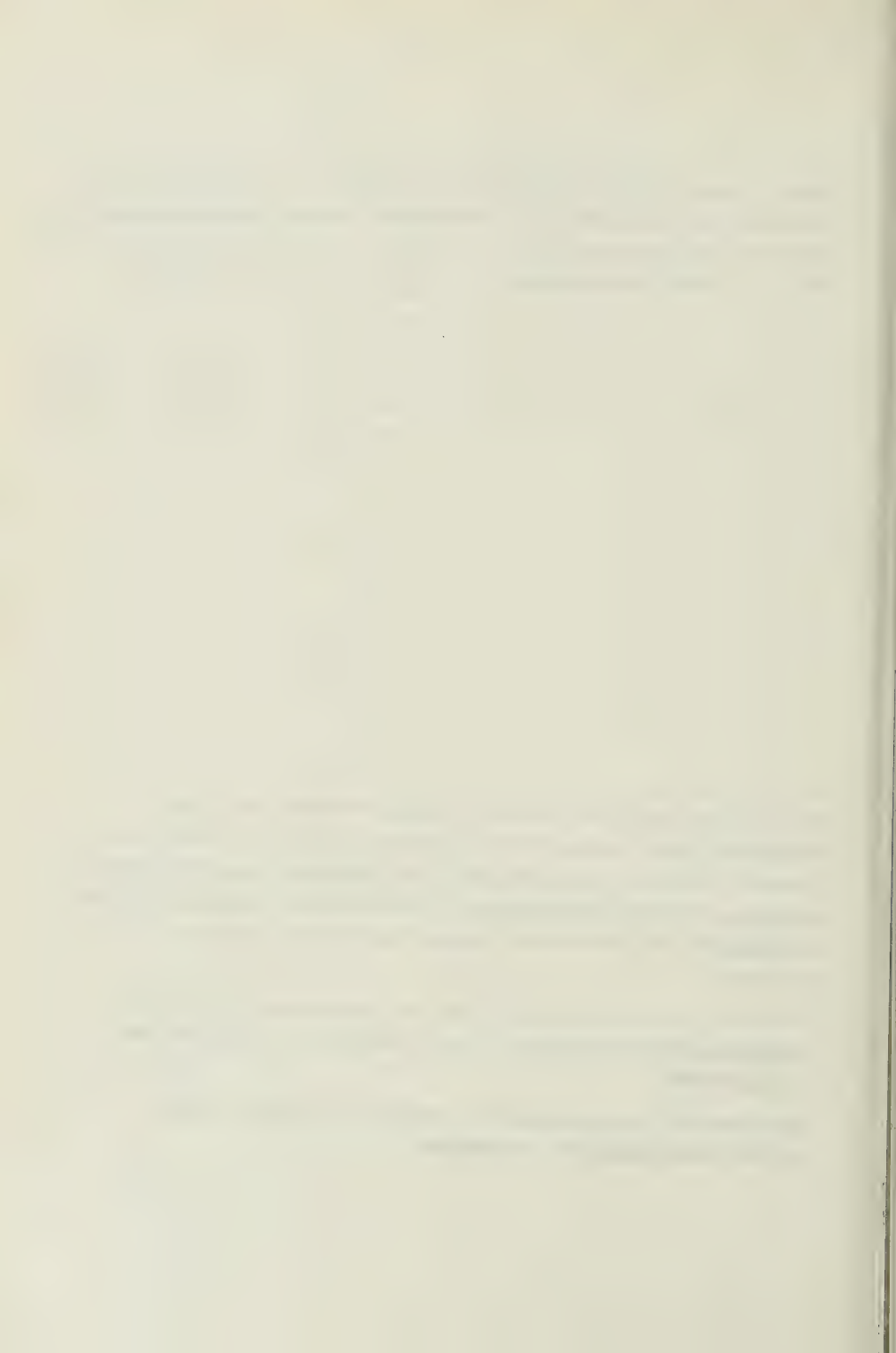
- 51) A. Berka und J. Zýka,
Chem. Listy, 52, 926 (1958)
- 52) A. Kurtenacker und J. Wagner,
Z. anorg. Chem., 120, 261 (1921)
- 53) K. Sporek und A.F. Williams,
Analyst, 80, 347 (1955)
- 54) H.J. Cluley, Analyst, 80, 354 (1955)
- 55) A. Nebelung, Dissertation, Freie Universität Berlin
(1965)

Diese Dissertation wurde von Juni 1964 bis November 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Karl Friedrich Jahr, möchte ich an dieser Stelle für die interessante Themastellung und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele Anregungen und Ratschläge meine Dankbarkeit zum Ausdruck bringen.

Herrn Dr. Roman Frydrych danke ich herzlichst für seine freundliche Unterstützung, viele wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Dem Senator für Wissenschaft und Kunst, Berlin, danke ich für das gewährte Stipendium.



LEBENS LAUF

=====

Am 25. November 1936 wurde ich, J-Raghavendra Rao, Sohn des Chemikers S-Dschaja Rao, in Kakinada, Indien, geboren. Im Jahre 1942 wurde ich eingeschult. 1953 bestand ich die Reifeprüfung. Anschliessend besuchte ich bis 1955 das P.R.College in Kakinada und erhielt dafür das "Intermediate examination Certificate". Danach besuchte ich bis Mai 1957 das M.R. College, Vizianagram, und erhielt abschliessend den Grad eines "Bachelor of Science". Von 1957 an setzte ich mein Studium an der Andhra Universität, Waltair, fort und erwarb im August 1959 den Grad "Master of Science". Bis Juni 1962 war ich als wissenschaftlicher Assistent an derselben Universität tätig und arbeitete an meiner Dissertation unter Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Gopala Rao. Im Juli 1962 erhielt ich die Gelegenheit, als Assistent im Hauptlaboratorium der August-Thyssen-Hütte AG, Duisburg-Hamborn, zu arbeiten. So unterbrach ich meine Tätigkeit in Indien und arbeitete bei der August-Thyssen-Hütte bis Mai 1964. Danach wurde mir von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr die Möglichkeit geboten, am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin eine Dissertation anzufertigen. Seit Juni 1964 bin ich in diesem Institut mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

